

Universidade Federal de São Carlos  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

**Estudo da oxidação preferencial do CO por catalisadores a  
base de irídio**

Waldir da Silva Júnior

Orientador: Prof. Dr. José Maria Correa Bueno  
Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Adriana Paula Ferreira

São Carlos, 2014  
Universidade Federal de São Carlos  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

**Estudo da oxidação preferencial do CO por catalisadores a base de irídio**

Waldir da Silva Júnior

Dissertação apresentada ao curso de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração de Pesquisa e Desenvolvimento em Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Correa Bueno

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Adriana Paula Ferreira

São Carlos, 2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S586e0

Silva Júnior, Waldir da.

Estudo da oxidação preferencial do CO por catalisadores a base de irídio / Waldir da Silva Júnior. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
56 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Catálise. 2. Oxidação preferencial. 3. Irídio. I. Título.

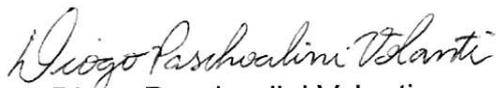
CDD: 660.2995 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
**WALDIR DA SILVA JÚNIOR** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SÃO CARLOS, EM 31 DE MARÇO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



José Maria Corrêa Bueno  
**Orientador, UFSCar**



Diogo Paschoalini Volanti  
**UNESP**



João Batista Oliveira dos Santos  
**UFSCar**

Um sonho sonhado só é  
apenas um sonho, um sonho  
sonhado junto é realidade.

*(Raul Seixas)*

*Dedico este trabalho aos  
meus pais, Waldir e Maria  
Rita, por tornarem esse  
sonho possível.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, pois sem ele seria impossível encontrar forças para continuar.

Aos meus pais Waldir e Maria Rita por acreditarem em minha capacidade e sempre me incentivar.

A minha família, pela torcida e orações.

Ao Professor Dr. José Maria pela orientação, por toda atenção dedicada e principalmente pela oportunidade.

A Professora Dra. Adriana pela orientação e pelos conselhos de grande valor.

A Professora Dra. Clélia Marques por auxiliar o trabalho cedendo o laboratório no DQ/UFSCar para síntese das amostras.

Aos amigos do grupo de pesquisa, Professor Dr. João Batista, Renata, Isabel, Jorge, Paula, João, Adriano e ao Diego, meu companheiro de batalha.

Aos meus companheiros de república Melécio, João, Rodrigo e aos agregados Bruno, Diego, Isabela e Carol, por serem minha família em São Carlos.

A todos os amigos do DEQ/UFSCar.

Aos grandes amigos de Bandeirantes que sempre me incentivaram a seguir em frente.

A CNPQ pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

## RESUMO

Foram preparadas amostras de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fim de avaliar a influência do tamanho de partícula do metal na PROX-CO. Inicialmente foram preparadas amostras com diferentes teores de irídio, na tentativa de se obter diferentes tamanhos de partículas. Foram preparadas amostras com teor de irídio de 1, 2, 6 e 10% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As amostras foram preparadas via impregnação seca, a partir de soluções alcoólicas do sal precursor, e calcinadas em temperatura de 400 °C. O suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi calcinado em 550 °C. Os testes catalíticos foram realizados utilizando um fluxo de 100 mL/min de uma mistura contendo 1% O<sub>2</sub>, 1% CO, 45% H<sub>2</sub> e balanço em He. Os resultados de DRX destas amostras não apresentaram picos característicos de irídio e as dispersões metálicas foram muito semelhantes, levantando a hipótese de que mesmo com o aumento da carga de irídio as amostras não apresentavam diferenças significativas em sua estrutura. Após serem realizados testes catalíticos utilizando a mesma densidade de sítios ativos, foi constatado que a estrutura das amostras era muito semelhante e os diferentes resultados de atividade e seletividade eram devidos as diferentes densidades de sítios ativos. Para que se obtivessem amostras com propriedades estruturais diferentes, foi fixada em 4% a concentração de irídio nos catalisadores e variada a temperatura de calcinação dos catalisadores (400, 550 e 750 °C) e do suporte (550 e 750 °C) e foi estudada a influência da temperatura de calcinação tanto do catalisador quanto do suporte. Resultados de DRX e quimissorção de hidrogênio mostraram grandes diferenças de tamanho de partícula e dispersão metálica. O fluxo total dos testes catalíticos foi reduzido para 50 mL/min, mantendo as concentrações dos gases. Os espectros de DRIFTS comprovaram as diferenças estruturais devidas ao aumento de temperatura de calcinação dos catalisadores, mostrando uma grande queda na interação entre CO/metál. O resultado dos testes catalíticos mostrou que com o aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores há uma perda de atividade, porém estes catalisadores se mostraram mais seletivos. Também foi observada uma forte influência da temperatura de calcinação dos suportes na atividade e seletividade dos catalisadores. Os resultados mostram que a reação PROX é muito sensível a estrutura dos catalisadores.

## ABSTRACT

$\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples were prepared to evaluate the influence of the particle size of the metal in the preferential oxidation of CO reaction. Initially, samples with different amounts of iridium were prepared in an attempt to get different particle sizes. Samples containing 1, 2, 6 and 10 %  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  were prepared. The samples were prepared via dry impregnation, from alcoholic solutions of the salt precursor and calcined at a temperature of 400 °C. The  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  support was calcined at 550 °C. The catalytic tests were carried out using a flow rate of 100 ml/min of a mixture containing 1%  $\text{O}_2$ , 1% CO, 45%  $\text{H}_2$  and balance in He. The results of XRD of these samples showed no characteristic peaks of iridium and the metal dispersions were very similar, raising the possibility that even with the increased loading of iridium samples showed no significant differences in their structure. After realize catalytic tests using the same density of active sites, it was found that the structure of the samples was very similar and the different results of activity and selectivity were due to the different densities of active sites. In order to obtain samples with different structural properties, was fixed in 4% the iridium concentration on the catalysts and was varied the calcination temperature of the catalysts (400, 550 and 750 °C) and the support (550 and 750 °C) and was studied the influence of calcination temperature of the catalyst as well the support. Results of XRD and hydrogen chemisorption showed large differences in particle size and metal dispersion. The total flow of the catalytic tests was reduced to 50 mL/min, maintaining the concentrations of the gases. DRIFTS spectra confirmed the structural differences due to the increase of calcination temperature of catalysts, showing a large decrease in the interaction between CO/metal. The results of the catalytic tests showed that by increasing the calcination temperature of the catalysts there is a loss of activity but these catalysts were more selective. A strong influence of the calcination temperature of the supports in the activity and selectivity of the catalysts was also observed. The results show that the PROX reaction is very sensitive to catalyst structure.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	i
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 Catalisadores de Irídio .....	4
3.2 Mecanismos de reação na PROX .....	6
3.3 Catalisadores Promovidos.....	7
3.4 Catalisadores não promovidos .....	9
3.5 Estudo da influência do tamanho de partícula.....	12
3.6 O suporte Alumina.....	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
4.1 Lista de reagentes.....	18
4.2 Síntese do suporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18
4.3 Síntese dos catalisadores .....	19
4.4 Caracterizações .....	20
4.4.1 Difração de Raios X (DRX).....	20
4.4.2 Redução à temperatura programada (TPR) .....	20
4.4.3 Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO) .....	21
4.4.4 Quimissorção de Hidrogênio .....	21
4.4.5 Testes Catalíticos .....	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5.1 Testes preliminares variando o teor de irídio.....	24
5.1.1 Difração de raios X (DRX) .....	25
5.1.2 Redução à temperatura programada (TPR) .....	25

5.1.3	Quimissorção de hidrogênio .....	27
5.1.4	Testes catalíticos .....	28
5.2	Testes realizados variando a temperatura de calcinação dos catalisadores suportado em $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinada em 750 °C .....	33
5.2.1	Difração de raios X (DRX) .....	34
5.2.2	Redução à temperatura programada (TPR) .....	35
5.2.3	Quimissorção de Hidrogênio .....	35
5.2.4	Espectroscopia de refletância difusa da região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO) .....	36
5.2.5	Testes catalíticos .....	38
5.3	Testes realizados variando a temperatura de calcinação dos catalisadores suportado em $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinada em 550 °C .....	41
5.3.1	Difração de raios X .....	41
5.3.2	Redução à temperatura programada (TPR) .....	42
5.3.3	Quimissorção de Hidrogênio .....	43
5.3.4	Espectroscopia de refletância difusa da região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO) .....	43
5.3.5	Testes catalíticos .....	45
5.4	Influência da temperatura de calcinação do suporte .....	48
5.4.1	Quimissorção de Hidrogênio .....	48
5.4.2	Espectroscopia de refletância difusa da região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO) .....	49
5.4.3	Testes catalíticos .....	49
6	Conclusões.....	52
7	REFERÊNCIAS.....	53

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Esquema da unidade reacional utilizada nos testes catalíticos.....	23
<b>Figura 2:</b> Difratoograma de raios X da alumina calcinada a 550 °C e dos catalisadores calcinados a 400 °C. ....	25
<b>Figura 3:</b> Perfis de redução das amostras de Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	26
<b>Figura 4:</b> Conversão de CO em CO <sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 1, 2, 6 e 10%Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	28
<b>Figura 5:</b> Consumo de O <sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 1, 2, 6 e 10%Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	29
<b>Figura 6:</b> Conversão de CO em função da conversão de O <sub>2</sub> das amostras 1, 2, 6 e 10%Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	30
<b>Figura 7:</b> Conversão de CO em CO <sub>2</sub> em função do aumento de temperatura nas amostras 2 e 10% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , alterando as massas para manter a mesma base de sítios ativos.....	31
<b>Figura 8:</b> Consumo de O <sub>2</sub> função do aumento de temperatura nas amostras 2 e 10 %Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , alterando as massas para manter a mesma base de sítios ativos. ....	32
<b>Figura 9:</b> Conversão de CO em função da conversão de O <sub>2</sub> das amostras 2 e 10%Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , alterando as massas para manter a mesma base de sítios ativos. ....	32
<b>Figura 10:</b> Difratoogramas de raios X das amostras contendo 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinadas em diferentes temperaturas (400, 550 e 700 °C). ....	34
<b>Figura 11:</b> Perfis de redução das amostras contendo 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinada em diferentes temperaturas (400, 550 e 700 °C). ....	35
<b>Figura 12:</b> Espectros de DRIFT das amostras 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinadas em diferentes temperaturas (TC= temperatura de calcinação). ....	36
<b>Figura 13:</b> Espectros de DRIFT durante a dessorção do CO (TC= temperatura de calcinação; TD= temperatura de dessorção). ....	37
<b>Figura 14:</b> Conversão de CO em CO <sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação). ....	39
<b>Figura 15:</b> Consumo de O <sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação). ....	39

<b>Figura 16:</b> Conversão de CO em função do consumo de O <sub>2</sub> das amostras 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação). .....	40
<b>Figura 17:</b> Difrátogramas de raios X das amostras contendo 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinadas em diferentes temperaturas (400 e 700 °C). .....	42
<b>Figura 18:</b> Perfis de redução das amostras contendo 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinada em diferentes temperaturas (400 e 700 °C). .....	42
<b>Figura 19:</b> Espectros de DRIFT das amostras 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinadas em diferentes temperaturas (TC= temperatura de calcinação). .....	44
<b>Figura 20:</b> Espectros de DRIFT durante a dessorção do CO (TC= temperatura de calcinação; TD= temperatura de dessorção). .....	45
<b>Figura 21:</b> Conversão de CO em CO <sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação). .....	46
<b>Figura 22:</b> Conversão de CO em função do consumo de O <sub>2</sub> das amostras 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação). .....	46
<b>Figura 23:</b> Conversão de CO em função do consumo de O <sub>2</sub> das amostras 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação). .....	47
<b>Figura 24:</b> Espectros de DRIFT durante a dessorção do CO (TC= temperatura de calcinação metal/suporte; TD= temperatura de dessorção). .....	49
<b>Figura 25:</b> Conversão de CO em CO <sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação metal/suporte). .....	50
Figura 26: Consumo de O <sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação metal/suporte). .....	50
<b>Figura 27:</b> Conversão de CO em função do consumo de O <sub>2</sub> das amostras 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação metal/suporte). .....	51

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Lista de reagentes utilizados. ....	18
<b>Tabela 2:</b> Dispersão metálica e consumo de hidrogênio das amostras de Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com diferentes teores de irídio. ....	27
<b>Tabela 3:</b> Dispersão metálica e densidade de sítios ativos das amostras com diferentes temperaturas de calcinação.....	35
<b>Tabela 4:</b> Dispersão metálica e densidade de sítios ativos das amostras com diferentes temperaturas de calcinação.....	43
<b>Tabela 5:</b> Resultados de dispersão metálica e densidade de sítios ativos das amostras contendo 4% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	48

## 1 INTRODUÇÃO

Com a eminente escassez de petróleo em um curto período de tempo, é cada vez maior a busca por uma fonte de energia limpa e renovável. O hidrogênio obtido através da biomassa vem sendo apontado como um candidato promissor para suprir a futura demanda energética.

Uma das formas de gerar energia através do hidrogênio que vem recebendo maior atenção é a sua aplicação em células combustíveis. Essas células são constituídas basicamente por cátodos e anodos, onde o hidrogênio é oxidado para formar água. Durante este processo uma corrente de elétrons é gerada, esta corrente pode ser passada através de um circuito provendo assim energia elétrica. Porém o anodo desta célula é facilmente envenenado por pequenas quantidades de CO, sendo necessária uma corrente de hidrogênio com concentrações de CO inferiores a 10ppm (Guerrero et al., 2009; Son; Shamsuzzoha; Lane, 2002).

Dentre os processos de produção de hidrogênio, se destaca a reforma a vapor de derivados da biomassa, como o etanol por exemplo. Este processo, porém gera um efluente contendo grandes concentrações de CO (5-15%). A reação de shift é utilizada para aumentar o rendimento de hidrogênio deste efluente e reduzir o CO presente para concentrações em torno de 0,5 a 1%, concentrações estas consideradas altas para aplicação em células combustíveis. Assim sendo, se faz necessária mais uma etapa de purificação deste efluente antes de sua aplicação nas células combustíveis (Huang et al., 2008).

A reação de oxidação preferencial do CO (PROX) é utilizada para reduzir as concentrações de monóxido de carbono em correntes ricas em hidrogênio até níveis aceitáveis para utilização em células combustíveis. Este tipo de reação tem como objetivo a oxidação do CO sem que haja consumo excessivo de hidrogênio, utilizando o oxigênio como agente oxidante. A reação de oxidação do hidrogênio é favorecida em altas temperaturas, por isso, a reação PROX deve ocorrer em baixas temperaturas (25 – 200 °C) (Son; Shamsuzzoha; Lane, 2002).

Os primeiros catalisadores para a reação PROX datam de 1960 e eram preparados a partir de Pt suportada e utilizados na purificação de hidrogênio para síntese da amônia. Mais tarde vários outros catalisadores foram desenvolvidos a fim de aumentar a seletividade removendo o CO e minimizando o consumo de hidrogênio para aplicações em PEMFCs (pilhas eletrolíticas de membrana polimérica). Os catalisadores podem ser separados basicamente a partir do metal ativo utilizado em sua síntese dentre os mais utilizados estão os metais do grupo VIII, que são os metais do grupo da platina, e metais do grupo IB, que são catalisadores a base de Cu, Ag e Au (Liu; Wang; Zhang, 2012).

Dentre os catalisadores mais estudados neste tipo de reação estão os metais: Pt, Cu, Au e Ru. Podendo ser promovidos com óxidos tais como  $\text{FeO}_x$ ,  $\text{CeO}_2$  entre outros. Os principais suportes utilizados são:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  entre outros. Os suportes tem uma grande influencia na atividade catalítica dos metais e podem ser classificados como suportes inertes e suportes ativos (Huang et al., 2010; Liu; Wang; Zhang, 2012; Mariño et al., 2004; Zhang et al., 2008).

Muitas questões ainda não foram totalmente esclarecidas na reação PROX, tal como a influência do tamanho de partícula na atividade e seletividade dos catalisadores. A literatura nos mostra que os autores ainda não chegaram a um consenso sobre o tema. (Ren; Hong, 2007; Kim et al., 2012)

Comparado a outros metais nobres o irídio vem recebendo pouca atenção na reação de oxidação preferencial do CO. Porém trabalhos recentes mostraram que irídio suportado em diferentes tipos de óxidos pode ser utilizado neste tipo de reação. Ainda existem muitas questões que não foram estudadas para catalisadores a base de irídio, a maior parte dos trabalhos tratam da influencia do método de preparação dos catalisadores, influencia dos diferentes tipos de suporte e do uso de promotores. Não existem trabalhos avaliando o efeito do tamanho de partícula utilizando o irídio na reação PROX. Assim, este trabalho tem como objetivo o estudo de catalisadores de irídio suportados em alumina, avaliando a influencia do tamanho de partícula relacionado com as diferentes dispersões metálicas na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (Mariño et al., 2004; Huang et al., 2008; Huang et al., 2010).

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a preparação de catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sejam ativos e seletivos para a oxidação preferencial do CO, avaliando a sensibilidade da reação com o tamanho de partícula associado às diferentes dispersões metálicas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Catalisadores de Irídio

Zhang et al. (2008) estudaram o efeito da adição de  $\text{FeO}_x$  em catalisadores de  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  comparando a sequência de impregnação dos metais. A concentração de Ir foi de 5% massa/massa e a proporção atômica de Fe/Ir de 5/1 em todos os catalisadores. Os autores observaram que a adição de  $\text{FeO}_x$  aumenta consideravelmente a atividade e seletividade dos catalisadores obtendo uma conversão de CO de 74% em 80 °C para o catalisador co-impregnado de  $\text{Ir-FeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nestas condições a amostra de  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou conversão de CO inferior a 10% em uma faixa de temperatura de 60 ~ 150 °C. Em um trabalho paralelo a este Zhang et al. (2008b) fixaram a concentração de 1% m/m de Ir e observaram que a proporção de 5/1 Fe/Ir apresentavam resultados mais expressivos quando o irídio era impregnado sobre o  $\text{FeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  pré-formado, obtendo conversão de CO de 68% e seletividade para a formação de  $\text{CO}_2$  de 87% alcançadas a 100 °C. Em outro trabalho Zhang et al. (2010) prepararam catalisadores de irídio suportados em sílica que foram promovidos com  $\text{FeO}_x$ , utilizando uma concentração de 3% (m/m) de irídio e uma razão molar de  $\text{Ir}/\text{FeO}_x$  igual a 5/1. Assim como nos trabalhos anteriores, a sequência de impregnação foi avaliada e os resultados mostraram que as diferentes sequências de impregnação obtiveram resultados de conversão de CO muito semelhantes, porém, o catalisador de  $\text{Ir-FeO}_x/\text{SiO}_2$  co-impregnado se mostrou o mais seletivo. Comparados com o catalisador de  $\text{Ir}/\text{SiO}_2$  não promovido é evidente uma melhora na atividade dos catalisadores sendo que o catalisador não promovido com  $\text{FeO}_x$  apresentou conversão de CO de 30% em uma faixa de temperatura de 60-140 °C, já nos catalisadores promovidos foram obtidas conversões de 85% em uma temperatura de 100 °C. Além disso, os autores estudaram também o efeito da adição de  $\text{CO}_2$  na corrente de entrada e observaram que quando um fluxo de 17% de  $\text{CO}_2$  era acrescentado, o catalisador apresentava uma perda de aproximadamente 10% de conversão de CO na primeira corrida, porém nas corridas seguintes o catalisador deixava de apresentar este efeito. Os autores atribuíram à perda de atividade na primeira corrida a um recobrimento dos sítios ativos pelo carbonato acumulado. A recuperação da atividade catalítica nas corridas seguintes

deve-se a uma diminuição ou remoção deste carbonato mostrando que o catalisador possui resistência ao envenenamento por CO<sub>2</sub>.

Mariño et al. (2004) avaliaram tanto a influência da natureza dos metais Pt, Ir e Pd, como também as propriedades dos suportes (redox, acidez e basicidade) em uma faixa de temperatura entre 50 e 300 °C. Os autores observaram que a platina e o irídio se mostraram mais ativos e seletivos na reação de oxidação preferencial do CO comparados com o paládio. Os metais suportados em Céria mostraram ser mais ativos e seletivos, principalmente em baixas temperaturas. Além disso, estudaram o efeito da variação da concentração de oxigênio na corrente de alimentação, variado entre 1-4% o volume de oxigênio alimentado. Eles observaram que tanto nas amostras de irídio quanto nas de platina, a conversão de CO era maior em concentrações elevadas de oxigênio, porém a seletividade para a formação de CO<sub>2</sub> era reduzida.

Em seu trabalho Huang et al. (2010) observaram o efeito do cloro sobre catalisadores de irídio suportados em céria, para isso foram utilizadas diferentes rotas de síntese, a amostra sem cloro foi preparada por deposição-precipitação homogênea chamada de Ir-HDP e a amostra com cloro via impregnação convencional chamada Ir-IMP. Os autores observaram que a amostra contendo cloro apresentava resultados de atividade muito inferiores, observaram também que quando a amostra clorada era submetida a uma lavagem com amônia para a retirada do cloro a atividade aumentava consideravelmente, e quando a amostra Ir-HDP era impregnada com HCl os resultados de atividade eram muito inferiores, mostrando assim que o cloro tem um efeito negativo nos catalisadores de Ir/CeO<sub>2</sub>. Os autores atribuíram este efeito a formação de espécies de CeOCl que impediriam a formação de grupos hidroxilas e carbonatos na superfície da céria. Em outro trabalho Huang et al.(2007) estudaram além da influência do cloro e da natureza do suporte a carga de irídio ideal para a reação PROX, verificando que a carga de 1,6% de Ir/CeO<sub>2</sub> apresentava a maior atividade, chegando a uma conversão de 65% de CO em uma temperatura de 80 °C. Em outro trabalho Huang et al. (2008) sintetizaram um catalisador de Ir/CeO<sub>2</sub> pelo método de co-precipitação (CP) obtendo partículas de irídio incorporadas na matriz de céria. Este catalisador de Ir/CeO<sub>2</sub>-CP exibiu alta atividade para a oxidação preferencial do CO e uma seletividade de 70%

para a formação de  $\text{CO}_2$  que se manteve praticamente constante, mesmo quando a temperatura de reação era aumentada, resultando em um catalisador bastante seletivo em uma ampla faixa de temperatura. Os autores atribuíram este efeito à ausência de excessivas espécies de irídio expostas na superfície do suporte de céria, que diminui a oxidação do hidrogênio em altas temperaturas.

Piccolo et al. (2012) realizaram estudo comparativo entre Ir e Pt nas reações de oxidação de CO e PROX-CO. Em ambos os casos o Ir demonstrou ser mais ativo e seletivo do que a platina. Os autores atribuíram as diferenças de atividades pelo fato de que as atividades não podem ser baseadas apenas na comparação das energias de ativação para o CO, afirmando que também deveriam ser levadas em consideração as energias de dissociação para o  $\text{O}_2$  e a força da ligação oxigênio-superfície. O desempenho dos catalisadores seria dependente da natureza do suporte, e os resultados de atividade não refletiriam as propriedades intrínsecas dos metais correspondentes.

Lin et al. (2011) sintetizou dois tipos diferentes de catalisadores Ir/ $\text{CeO}_2$ , em um dos catalisadores o irídio foi disperso sobre a superfície do suporte (Ir-on- $\text{CeO}_2$ ) e no outro o irídio foi encapsulado na céria (Ir-in- $\text{CeO}_2$ ). Os autores observaram que o catalisador onde o irídio foi disperso sobre o suporte era favorecida a oxidação do CO em baixas temperaturas, já nos catalisadores onde o irídio foi encapsulado inibiu-se a adsorção do hidrogênio, apresentando uma maior conversão de CO em altas temperaturas. Assim sendo, os autores desenvolveram um sistema de reator de leito duplo para aumentar a janela de temperatura de reação.

### **3.2 Mecanismos de reação na PROX**

Uma grande variedade de catalisadores são usados na oxidação preferencial do CO, entre esses catalisadores estão os metais nobres suportados como Au/ $\text{CeO}_2$ , Pt/ $\text{CeO}_2$ , Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Rh/ $\text{CeO}_2$ , Pt-Ru/ $\text{SiO}_2$  e também metais de transição suportados em óxidos metálicos como  $\text{CuO}_x$ - $\text{CeO}_2$ . A oxidação do CO na platina obedece o mecanismo proposto por Langmuir-Hinshelwood e quando suportada em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta caminhos alternativos para oxidação do  $\text{H}_2$  levando a uma perda de seletividade. Por outro lado o mecanismo de oxidação do CO e  $\text{H}_2$  em catalisadores de óxidos metálicos como  $\text{CuO}_x$ - $\text{CeO}_2$  são descritos pelo mecanismo de Mars and Van Krevelen. Os catalisadores de metais nobres sobre suportes redutíveis

apresentam tanto o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood como o de Mars Van Krevelen, onde provavelmente a reação pode ocorrer diretamente sobre os sítios do metal como em sítios redox na interface das partículas de metal (POLSTER et al. 2010).

Segundo a literatura a reação PROX pode ocorrer obedecendo três mecanismos reacionais principais: i) Mecanismo competitivo de Langmuir-Hinshelwood: Este mecanismo é observado em catalisadores metálicos não promovidos, tais como metais nobres do grupo da platina suportados em óxidos não redutíveis como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por exemplo, este modelo é caracterizado pela adsorção competitiva entre os reagentes no sítio ativo do metal. ii) Mecanismo não competitivo de Langmuir-Hinshelwood: Observado normalmente em catalisadores de metais nobres promovidos com óxidos redutíveis, neste caso é aceito que o CO adsorve nos sítios ativos do metal nobre e reage com o oxigênio adsorvido no óxido metálico promotor na interface entre metal nobre e óxido redutível. iii) Mecanismo de Mars-van Krevelen: Neste caso o metal nobre atua como coadjuvante na oxidação do CO, auxiliando na redução do óxido. Como exemplo, pode-se citar o catalisador de Ir/CeO<sub>2</sub>, onde as partículas de Ir se encontram na matriz da ceria, interagindo fortemente com o suporte e enfraquecendo a ligação superficial entre Ce-O, facilitando a redução do oxigênio superficial. (Liu; Wang; Zhang, 2012).

### **3.3 Catalisadores Promovidos**

Liu et al. (2002) realizaram o estudo da PROX avaliando o efeito promotor do Fe em catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores observaram que o óxido de ferro fornece oxigênio para a oxidação do CO, melhorando a atividade do catalisador. Utilizando técnicas de DRIFTS os autores observaram a existência de interação entre Fe e Pt na superfície do metal, causando mudanças nas bandas eletrônicas das partículas de Pt metálica.

Jain et al. (2009) utilizaram diferentes promotores para o catalisador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e observaram que os catalisadores modificados com óxidos de Fe e Co foram mais ativos, oxidando o CO já na abertura da mistura reacional. Os catalisadores promovidos com Fe alcançaram 50% de conversão de CO na temperatura de 40°C e seletividade praticamente total a formação de CO<sub>2</sub>, enquanto o catalisador promovido com Co apresentou 70% de conversão e 50% de

seletividade na mesma temperatura. Os resultados foram atribuídos a criação de sítios não competitivos para o oxigênio, evitando a competição com os CO pelos sítios de Pt. Os catalisadores apresentaram alta atividade em temperaturas relativamente baixas, quando a cobertura de CO na Pt é alta, resultando em um aumento da seletividade para formação de CO<sub>2</sub>. Com o aumento da temperatura foi verificada uma brusca queda na seletividade devido à oxidação do H<sub>2</sub> se tornar mais significativa.

Ayastuy et al. (2010) avaliaram o efeito do CuO promovido em Ce<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> na reação PROX, onde a variável foi o teor dos óxidos presente nos catalisadores. Os autores observaram que quando o CuO era suportado apenas em CeO<sub>2</sub> obtinham-se melhores resultados de atividade. Eles atribuíram esta alta eficiência catalítica aos sítios ativos presentes na interface Cu-Ce.

Kugai et al. (2013) prepararam catalisadores bimetálicos para estudo na reação PROX. Os autores observaram que a ausência de sítios para a adsorção de oxigênio no catalisador monometálico Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, devido a forte adsorção do CO, foi suprimida pela adição de Co, não apenas melhorando conversão de CO (20 a 30% de aumento), mas também a seletividade para formação de CO<sub>2</sub>. Este efeito foi atribuído a formação de espécies CoOx em contato com as nanopartículas de Pt. No caso da adição de Cu, os resultados foram diminuição da conversão abaixo de 100°C, o que poderia estar relacionada com a baixa ativação do CO. Acima de 100°C houve melhora na conversão indicando que o cobre também desempenha a função de transporte de oxigênio, porém os resultados são inferiores ao do Co. Nas amostras Pt/CeO<sub>2</sub> os mesmos promotores foram aplicados e os resultados de conversão foram melhores do que no suporte alumina, porém ocorreu perda de seletividade para formação de CO<sub>2</sub> com o aumento da temperatura.

Liao et al. (2013) investigaram o efeito da razão Cu/Au em catalisadores bimetálicos suportados em CeO<sub>2</sub> na reação PROX e do pré-tratamento térmico, comparando com os catalisadores monometálicos. Os autores observaram que independentemente da razão Cu/Au o tratamento térmico de redução levou a melhora na atividade e seletividade quando comparados aos catalisadores monometálicos. Os catalisadores reduzidos se apresentaram estáveis em reação, de forma contrária aos calcinados onde ocorreu a formação de espécies carbonato, as

quais são responsáveis pela desativação catalítica, além disso, os catalisadores reduzidos se apresentaram ativos mesmo na presença de CO<sub>2</sub>.

Em seu trabalho Marques et al. (2006) utilizaram catalisadores de Pt e Pt-Sn suportados em nióbia na reação PROX. Os autores observaram uma alta atividade da nióbia promovida com platina, atingindo resultados de oxidação total do CO em 160 °C sem a presença de H<sub>2</sub>. A nióbia é um suporte redutível, resultando na formação de sítios duplos onde o CO é adsorvido na Pt e o oxigênio ativado no suporte. Quando a reação foi alimentada por uma vazão rica em H<sub>2</sub>, não foram obtidos resultados de conversão total do CO devido ao mecanismo competitivo de oxidação do CO e H<sub>2</sub>.

Yan et al. (2004) promoveram catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com Co e avaliaram sua influência na atividade e seletividade durante a PROX. Os autores observaram que com a adição de Co os catalisadores se mostraram ativos em temperaturas mais baixas. Em relação a seletividade não foi observada diferenças significativas entre os catalisadores. O efeito do Co sobre os catalisadores pode ser atribuído a vários fatores, como o efeito sinérgico entre as fases ativas de Co-Pt e a promoção da adsorção do O<sub>2</sub> pelo Co sobre a Pt.

Mozer e Passos (2011) estudaram a influência da adição de Cu como promotor em catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na reação PROX. Os autores observaram que quando o catalisador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi promovido com o Cu, ocorreu a redução da oxidação do CO elevando a temperatura de oxidação. Os autores atribuíram este efeito ao bloqueio dos sítios ativos da Pt pela adição do Cu. Porém para os catalisadores de Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o efeito de adição do Cu foi positivo, aumentando a oxidação seletiva em menores temperaturas, onde o efeito de interação bimetálica pode estar envolvido.

### **3.4 Catalisadores não promovidos**

Kim et al. (2009) utilizaram catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial para estudar a influência da carga de metal na atividade e seletividade dos catalisadores. A composição da mistura utilizada foi de 1% CO, 1%O<sub>2</sub>, 50% H<sub>2</sub> e balanço em He e a massa de catalisador utilizada foi de 100 mg. Os autores observaram que a diferença de temperatura de conversão total do CO era muito insignificante, uma vez

que o catalisador contendo 5% de Pt atingiu 100% de conversão de CO em 140 °C e o catalisador contendo 1% Pt na temperatura de 180 °C. Quanto a seletividade o melhor desempenho foi observado no catalisador contendo 1% Pt, que obteve resultados de 60% de seletividade durante toda a faixa de temperatura.

Han et al. (2004) compararam catalisadores de Rh/MgO, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante a reação PROX e observaram que a atividade do catalisador de Rh/MgO em uma temperatura de 250 °C excedia em duas vezes a atividade dos outros catalisadores em sua melhor temperatura, indicando que catalisadores de Rh/MgO são mais ativos em temperaturas acima de 250 °C. Os autores atribuíram estes resultados à sua baixa atividade para reações secundárias especificamente a reação de SHIFT e a reação de metanação e a sua seletividade satisfatória mesmo a altas temperaturas.

Chin et al. (2005) prepararam catalisadores a base de Ru utilizando como suporte SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo método de impregnação úmida e observaram que catalisadores preparados utilizando nitrato como precursor resultaram em catalisadores altamente dispersos capazes de eliminar completamente o CO em uma faixa de temperatura de 120-150 °C para Ru/SiO<sub>2</sub> e 160-180 °C para Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para catalisadores preparados a partir do precursor clorado RuCl<sub>3</sub> os resultados de conversão de CO foram inferiores, este efeito foi atribuído ao bloqueio dos sítios ativos pelo Cl<sup>-</sup>, ou pela indução do rearranjo estrutural devido à presença do Cl<sup>-</sup>. A adição de H<sub>2</sub>O na corrente de alimentação não apresentou efeitos consideráveis na oxidação do CO nos catalisadores de Ru/SiO<sub>2</sub>, embora nos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um pequeno efeito negativo tenha sido observado. Em contra partida a presença do CO<sub>2</sub> suprimiu a oxidação do CO em ambos catalisadores durante toda a faixa de temperatura reacional.

Igarashi et al. (1997) prepararam uma série de catalisadores de Pt/zeólita pelo método de troca iônica, incluindo Pt/A-zeólita, Pt/mordenita, Pt/X-zeólita e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para comparação. Os autores observaram que catalisadores de Pt suportados em zeólita apresentaram uma seletividade muito maior do que o catalisador de Pt suportado em alumina em uma corrente de gás contendo um grande excesso de hidrogênio e baixa concentração de oxigênio. O catalisador Pt/mordenita apresentou a maior conversão de CO em CO<sub>2</sub> entre esses catalisadores enquanto o catalisador

Pt/A-zeolita apresentou a maior seletividade. Os autores observaram que a seletividade para a formação de  $\text{CO}_2$  é dependente do suporte e da concentração de  $\text{O}_2$  presente na alimentação.

Ilieva et al. (2011) avaliaram o efeito da presença de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  na corrente de alimentação da PROX. Os autores utilizaram catalisadores de Au suportado em  $\text{CeO}_2$  contendo 1% do metal. A atividade catalítica e seletividade foram altas quando a corrente não continha  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , porém com a adição destes a atividade foi fortemente suprimida. Os autores relatam que a adição de  $\text{H}_2\text{O}$  teria um efeito promotor na reação PROX em alguns catalisadores de Au, onde o  $\text{O}_2$  reagiria com a  $\text{H}_2\text{O}$  para formar dois grupos hidroxil e oxigênio ativo, que poderia reagir com o CO e formar  $\text{CO}_2$  via um carboxilato. Contudo, os resultados obtidos pelos autores mostraram que a adição de  $\text{H}_2\text{O}$  em concentrações menores que 5% não promovem a atividade catalítica na PROX.

Manalsip e Gulari (2002) prepararam catalisadores de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo método sol-gel e observaram que os catalisadores contendo 2%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram a mais alta conversão de CO, cerca de 80% em uma temperatura de 170 °C com seletividade de aproximadamente 50%. Aumentando a concentração de  $\text{O}_2$  na mistura de 0,5 para 1,35% conseguiram aumentar a conversão de CO de 50% para 100% em uma temperatura de 150 °C, porém a seletividade diminuiu de 55% para 35%. A presença de  $\text{H}_2\text{O}$  aumentou a atividade durante toda a faixa de temperatura reacional (110-190 °C), em contraste a adição de  $\text{CO}_2$  na corrente de alimentação diminuiu bruscamente a conversão de CO e a conversão máxima decresceu de 80% para 65% a 170 °C.

Gawade et al. (2012) investigaram o efeito da carga de Co sobre o suporte  $\text{CeO}_2$  na reação PROX, variando a carga de 1 – 10% de Co. Os resultados mostraram que altas cargas de cobalto favorecem a oxidação do CO em baixas temperaturas ( $T < 150^\circ\text{C}$ ). Em 175°C, ambos os catalisadores com carga de 2 e 10% de Co apresentaram cerca de 100% de conversão, contudo, a seletividade para  $\text{O}_2$  do catalisador de menor carga foi melhor. Além disso, altas energias de ativação para a oxidação do  $\text{H}_2$  comparada à oxidação do CO foram observadas, apesar da carga de Co, indicando alta sensibilidade com a temperatura para a reação de oxidação do  $\text{H}_2$ .

Kim et al. (2009) prepararam catalisadores de Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo 0.5% e 5% em massa de Ru, com distribuição de tamanho de partícula semelhantes baseados nos resultados de MET e observaram que o catalisador contendo 5% Ru apresentou melhores resultados na PROX. Os autores atribuíram estes resultados à menor quantidade de CO e O<sub>2</sub> quimissorvido nos sítios de Ru metálico no catalisador contendo 5% Ru.

Scirè et al. (2012) realizaram um estudo comparativo entre catalisadores de Au e Cu suportados em CeO<sub>2</sub> avaliando a influência do método de preparação no desempenho catalítico para a reação PROX do CO. Ambos os catalisadores possuíam 5% em massa de metal. Os autores observaram que o catalisador Cu/CeO<sub>2</sub> se mostrou mais adequado do que o catalisador de Au, por exibir mais alta seletividade em uma ampla faixa de temperaturas. Observaram ainda que o método de preparação afetou diretamente a atividade catalítica. No caso do catalisador de Au, o método de deposição-precipitação apresentou amostras mais ativas comparadas com as preparadas por co-precipitação. Tendência oposta foi observada para as amostras de Cu. Para os dois catalisadores, com o aumento na temperatura de calcinação na etapa de preparação houve diminuição da conversão de CO, sendo o efeito mais pronunciado para o catalisador de Au.

Souza et al. (2007) avaliaram a influência dos suportes a base de sílica, zircônia, alumina e céria em catalisadores de Pt na PROX. Os catalisadores de Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt/CeO<sub>2</sub> apresentaram maiores conversões em temperaturas mais baixas, porém não atingiram conversão total do CO chegando apenas a 62% e 58% de conversão de CO respectivamente, enquanto os catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/SiO<sub>2</sub> atingiram 100% a 100 °C e 100% a 200 °C respectivamente. Os autores atribuíram a menor seletividade dos catalisadores suportados em óxidos redutíveis à dessorção mais fácil do CO disponibilizando uma maior quantidade de sítios para oxidação do H<sub>2</sub>.

### **3.5 Estudo da influência do tamanho de partícula**

Son et al. (2002) avaliaram a atividade de catalisadores de 5%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após um novo tipo de pré-tratamento, onde a amostra depois de reduzida foi umedecida com cerca de 5 mL de água destilada no leito catalítico e novamente reduzida. Este método foi comparado com o pré-tratamento convencional e os resultados

apontaram que este novo método de pré-tratamento apresenta um grande potencial para este tipo de reação. A amostra tratada pelo método convencional apresentou conversão máxima de CO em uma faixa de temperatura de 200 - 250 °C, enquanto a amostra tratada com água apresentou conversão máxima de CO em uma faixa de temperatura de 150 - 200 °C e um aumento na seletividade na faixa de temperatura de 30 – 100 °C. Os autores atribuíram esta melhora de atividade aos diferentes tamanhos de partícula e dispersão metálica encontrados nas amostras. Resultados de DRX e MET mostraram uma melhor dispersão metálica nas amostras tratadas com água, tendo distribuição de tamanho de partícula entre 1 – 5 nm com diâmetro médio de 2 nm, enquanto na amostra não tratada com água os valores de distribuição de tamanho de partícula ficaram entre 10 – 30 nm com diâmetro médio de 16 nm.

Kim et al. (2012) estudaram o efeito do tamanho de partícula em catalisadores de Ru na reação PROX utilizando um método para aumentar o tamanho das partículas de Ru em catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub>. Os autores observaram que a presença de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> é fundamental para o controle do tamanho de partícula de Ru. A atividade na reação PROX, especialmente em temperaturas baixas, aumenta com o tamanho de partículas de Ru, os autores relacionaram este efeito ao comportamento de adsorção de O<sub>2</sub> na superfície do Ru. Utilizando o método de ativação os autores obtiveram resultados significantes em catalisadores contendo 5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcançando níveis de concentração de CO inferiores a 10 ppm em temperaturas de 350-385K, mesmo na presença de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

O efeito de tamanho de partícula sobre a taxa de reação e seletividade foi estudado por ATALIK, B. e UNER, D. (2006) em catalisadores 2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O tamanho das partículas foi alterado variando a temperatura e o tempo de calcinação. O tamanho de partícula dos diferentes catalisadores foi estimado medindo o grau de dispersão das amostras. Os resultados obtidos mostraram que a frequência de reação (TOF) aumentou com o tamanho de partícula. Todas as amostras obtiveram conversões máximas de CO de 40% e não foram observadas mudanças nos valores de seletividade máximos, embora a temperatura de seletividade máxima aumente com o aumento do tamanho de partícula.

Koo et al. (2014) prepararam catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> controlando o pH da solução precursora do metal para obter diferentes dispersões metálicas. Os autores observaram que quanto maior o grau de dispersão dos catalisadores maior foi a atividade catalítica para a reação PROX, indicando que a dispersão está diretamente relacionada com a atividade para a oxidação do CO. Os catalisadores preparados em pH 7,5 apresentaram maior dispersão metálica promovendo maior redução em menores temperaturas, levando a maior conversão e seletividade na reação PROX.

Alayon et al. (2009) utilizaram técnicas de absorção de raios-X *in situ* para identificar o papel das espécies de platina durante a oxidação do monóxido de carbono sobre catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> e Pt/SiO<sub>2</sub>. Dois regimes de atividade foram observados, um de baixa atividade com alta concentração de CO e baixa temperatura, e outro com alta atividade e baixa concentração de CO em altas temperaturas. A mudança de um regime para outro ocorreu de repente, na forma de ignição. Segundo os autores a diferença de atividade entre os dois regimes estaria associada ao estado de oxidação das partículas do catalisador, onde o regime de baixa atividade apresentava a superfície do metal recoberta com monóxido de carbono enquanto o regime de alta atividade apresentava a superfície do catalisador parcialmente oxidada. As partículas mais pequenas de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atingiram atividade mais elevada em temperaturas mais baixas do que as partículas maiores, indicando que o estado de oxidação dos catalisadores é fortemente dependente do tamanho de partícula.

A Oxidação preferencial do CO utilizando catalisadores de 1% Pt/Mordenita e 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi avaliada por REN e HONG (2007), que obtiveram concentrações de CO menores que 100 ppm na faixa de temperatura de 97 – 210 °C para o catalisador 1% Pt/mordenita e na faixa de 165 – 210 °C para o catalisador de 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas diferenças de atividade foram atribuídas pelos autores aos diferentes tamanhos de partículas encontrados nos dois suportes.

Arnby et al. (2004) prepararam amostras com Pt distribuída em 1, 10 e 100% da superfície do suporte alumina com o objetivo de avaliar a importância do tamanho dos sítios ativos e a sensibilidade a estrutura na reação de oxidação do CO. Os

autores observaram que a amostra distribuída em 1% do suporte apresentou a mais alta atividade em menor temperatura, seguida pelo catalisador depositado em 10% com atividade intermediária, a amostra depositada em 100% apresentou os piores resultados. Os autores atribuem as diferenças de atividade a deposição e distribuição da Pt no suporte. Para comprovar os resultados eles consideram três efeitos: o primeiro seria que a transferência de massa dos reagentes para os sítios ativos da Pt aferiam a atividade, o segundo seria as diferentes taxas de transferência de calor nos sítios ativos dos catalisadores, e por fim a sensibilidade da reação de oxidação com a estrutura. Estes fatores explicariam as diferenças de atividade visto que o tamanho de cristalito de Pt variou nas três amostras.

Cheng et al. (2007) estudaram a oxidação do CO em baixas temperaturas utilizando catalisadores de CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando a temperatura de calcinação para obter diferentes tamanhos de partícula. Os resultados mostraram que a amostra que apresentou menor tamanho de partícula (20 nm) exibiu o melhor desempenho durante a oxidação do CO. Os autores atribuíram estes resultados a uma possível dispersão mais uniforme do cobre sobre o suporte resultando em mais sítios ativos na superfície do catalisador.

Halim et al. (2007) observaram em seu estudo que diferentes fatores afetam a PROX em partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como tamanho de partícula e temperatura de reação. Os autores observaram que a taxa de conversão de CO para CO<sub>2</sub> aumenta conforme o aumento da temperatura de reação juntamente com a diminuição do tamanho de cristalito.

Yang et al. (2011) estudaram catalisadores de Pt suportados dopados com Ni-MgO na reação PROX. Os autores afirmam em seu estudo que partículas de Pt excessivamente pequenas levariam a uma adsorção muito forte do CO nos sítios ativos, o que poderia impedir a adsorção dos substratos, resultando em menores atividades catalíticas durante a reação PROX em baixas temperaturas, apresentando uma dependência quanto ao tamanho de partícula em relação aos efeitos de cobertura superficial.

Em um estudo sobre a oxidação do CO, Tanaka (2010) preparou catalisadores de Pt com diferentes tamanhos de partícula. Os autores afirmam que com aumento

no tamanho de partícula o número médio de ligações Pt-Pt por átomo de Pt diminui, resultando em diferentes hibridizações entre os orbitais s, p e d. Isto poderia resultar em um enfraquecimento na ligação C-O devido a maior retro-doação nos orbitais  $2\pi^*$  do CO adsorvido. Também uma mudança na interação dipolo-dipolo devido a diferentes tamanhos de sítios eletrônicos poderia contribuir para os diferentes resultados de atividade para a oxidação do CO.

### 3.6 O suporte Alumina

Os suportes utilizados na reação PROX apresentam grande influência na atividade e seletividade dos catalisadores e podem ser classificados em suportes ativos e suportes inativos. O suporte alumina é classificado como inativo neste tipo de reação por não apresentar sítios ativos para a oxidação do CO. Tendo como objetivo o estudo da influencia do tamanho de partícula associado com diferentes dispersões, o suporte utilizado neste trabalho foi a alumina preparada pelo método sol-gel.

O termo alumina abrange um grande número de produtos com diferentes propriedades e aplicações tais como: adsorventes, catalisadores, materiais cerâmicos, abrasivos e refratários, além da matéria prima para a produção de alumínio. Para o uso da alumina em catalise é necessária a sua ativação (na faixa de 200 a 1200 °C), onde é promovida a desidratação de hidróxidos de alumínio. Dependendo da temperatura de ativação da alumina podem ser formadas diferentes fases de alumina. Em catalise a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é amplamente utilizada como suporte de metais e como parte de catalisadores bifuncionais (Cesquini, 2002).

Uma das rotas muitos utilizadas para a síntese da alumina é o processo de síntese sol-gel. Este método permite obter materiais de alta pureza, homogeneidade, porosidade e área específica. O processo sol-gel trata-se de qualquer rota de síntese de materiais onde ocorra a transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol é utilizado para definir a dispersão de partículas coloidais estáveis em um fluido, o termo gel pode ser empregado como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (Hench, 1990).

As vantagens na utilização da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  são: (i) a superfície da alumina possuem sítios ácidos de Lewis, que possuem um grande efeito na distribuição e estado dos

componentes ativos e na atividade catalítica em diferentes reações; (ii) a alumina possui uma grande estabilidade térmica; (iii) o efeito do suporte no desempenho catalítico está sendo amplamente estudado; (iv) a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tem uma estrutura do tipo espinélio contendo uma certa fração de vacâncias de cátions, o que facilita a interação do componente ativo com o suporte sendo de grande importância nas propriedades redox dos metais nobres suportados (Ivanova, 2010).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Lista de reagentes

Tabela 1: Lista de reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante
Tri-sec-butilato de alumínio	$\text{CH}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$	Merck
2-butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Sigma Aldrich
1-3 butanodiol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma Aldrich
Álcool etílico absoluto	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	J. T. Baker
Ácido hexacloroirídico	$\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Hidrogênio	$\text{H}_2$	White Martins
Mistura de monóxido de carbono	10%CO/He	White Martins
Hélio	He	Linde
Mistura de oxigênio	10%O <sub>2</sub> /He	White Martins
Ar sintético medicinal	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (20:80)	White Martins

### 4.2 Síntese do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para a preparação da Boemita, precursora da alumina, foi utilizado um sistema que conta com uma chapa de aquecimento com agitador magnético, banho de silicone, condensador e termômetro.

Primeiramente, a massa necessária do precursor de alumínio, tri-sec butilato de alumínio foi adicionada no interior de uma balão de vidro de 250 mL. Sobre o precursor de alumínio, a quantidade necessária do solvente 2-Butanol, foi despejada. Com estes dois reagentes sob agitação moderada, a mistura foi mantida na temperatura de 85°C por uma hora.

Após o período de agitação, o reagente 1,3-Butanodiol foi adicionado lentamente sobre a mistura inicial, neste momento, observou-se a formação do gel. Para evitar a solidificação da mistura excesso de solvente foi adicionado. Terminada a adição deste último reagente a mistura foi mantida sob agitação vigorosa pelo período de duas horas, sendo que a temperatura foi mantida em 85°C.

Por fim, passadas às duas horas, adicionou-se água destilada (quantidade definida) e novamente a mistura reacional permaneceu em agitação pelo período de uma hora. Então, sem agitação, aguardou-se a separação das fases para posterior retirada do solvente com auxílio de roto-evaporador.

Após a secagem em roto evaporador a boemita obtida foi dispostas em travessas de vidro para secagem. Primeiramente foi mantida por 24 horas em capela e em seguida por mais 24 horas em estufa a 120 °C. Após a secagem o material foi desaglomerado e peneirado em peneira 100 mesh.

O pó seco e desaglomerado foi calcinado em um reator de quartzo alimentado por um fluxo de ar sintético. Primeiramente a temperatura foi elevada até 150 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, onde foi mantida a temperatura durante 60 minutos. Logo em seguida a temperatura foi elevada até 550 °C, e se manteve durante 240 minutos. Parte da boemita foi calcinada em temperatura mais elevada (750 °C). Após a calcinação a fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi obtida.

### **4.3 Síntese dos catalisadores**

Os catalisadores foram preparados via impregnação seca, impregnando soluções alcoólicas do precursor do metal com diferentes concentrações, para se obter a carga de metal/suporte desejada.

O sal ácido hexacloroirídico foi pesado e diluído em álcool etílico absoluto, para que se obtivessem diferentes concentrações de Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A massa desejada de suporte foi pesada e adicionada no interior de um copo de Becker adaptado em um sistema de rotaevaporador em um ângulo de 45° para que a rotação ajudasse na homogeneização da mistura. A solução alcoólica do precursor do metal foi

adicionada a alumina no copo de Becker vagorosamente com um conta-gotas garantido que a mistura não ficasse demasiadamente úmida. Para auxiliar a secagem da solução uma lâmpada incandescente foi posicionada em frente ao bocal do copo de Becker.

Após a adição total da solução o produto foi colocado em um vidro relógio e colocado em estufa a 110 °C por 2 horas. Depois de seco em estufa o material foi calcinado durante 240 minutos em diferentes temperaturas (400, 550 e 700 °C) com uma taxa de aquecimento de 4 °C/min alimentado por fluxo de ar sintético.

Após a impregnação foram obtidas amostras com concentrações de 1, 2, 4, 6 e 10% de Ir em  $\gamma\text{-Al}_2\text{-O}_3$ .

#### **4.4 Caracterizações**

##### **4.4.1 Difração de Raios X (DRX)**

A técnica de DRX foi utilizada com objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nos catalisadores. Desta maneira, por intermédio da posição dos picos de difração apresentados pela amostra e através da comparação com os padrões de difração o material pode então ser caracterizado.

As análises de DRX foram realizadas nas amostras calcinadas utilizando o método do pó, em um equipamento Rigaku Multiflex com filtro de Ni, utilizando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5442 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram coletados na faixa de  $2\theta$  de 20° a 90°, com uma velocidade do goniômetro de 2°/min e um tempo de integração de 2 segundos por passo.

##### **4.4.2 Redução à temperatura programada (TPR)**

A técnica de TPR se baseia no consumo de hidrogênio (ou do agente redutor) associado com as reduções das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um processo de aquecimento em condições de temperatura programada. Esta técnica é utilizada para prever o grau de interação entre o suporte e as espécies oxidadas do metal e para identifica as espécies presentes no precursor.

As análises de TPR foram realizadas nas amostras calcinadas usando o equipamento Micrometrics AutoChem 2920. Cerca de 100 mg de cada catalisador foi colocado em um reator de quartzo em U, que foi acoplado em um forno elétrico e conectado a linha de gás. Primeiramente o catalisador passou por um processo de limpeza por 30 minutos em fluxo de N<sub>2</sub> e temperatura de 150 °C. Em seguida o forno foi resfriado até atingir temperatura ambiente e reaquecido até 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em fluxo de 30 mL/min do gás 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

#### **4.4.3 Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)**

Os espectros de DRIFT foram obtidos utilizando uma célula de alta temperatura da marca Spectra Tech e janelas de CaF<sub>2</sub> acoplada a um espectrofotômetro da marca Thermo Nicolet 4700 Nexus e detector do tipo Telureto de Mercúrio e Cádmiio.

Os espectros de adsorção de CO foram realizados na amostra previamente reduzida *in situ* utilizando 30% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 500 °C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras foram então resfriadas em fluxo de N<sub>2</sub> até atingir temperatura ambiente. Após a estabilização da temperatura da célula foram coletados espectros de referencia e procedeu-se a adsorção de CO sobre os catalisadores através de pulsos de CO com pressão parcial de aproximadamente 2 bar sob fluxo de N<sub>2</sub>. Após cada pulso aguardava-se 5 minutos e realizava-se então a aquisição dos espectros (64 scans e 4 cm<sup>-1</sup> de resolução). Os pulsos foram realizados até atingir a saturação completa da superfície do catalisador.

Os ensaios de dessorção (TPD-CO) foram realizados logo em seguida a adsorção de CO. As amostras foram aquecidas até 50°C e após 5 minutos resfriadas a temperatura ambiente para que fossem coletados os espectros. Este processo foi repetido em intervalos de 50°C até a dessorção ser completa ou atingir 300°C.

#### **4.4.4 Quimissorção de Hidrogênio**

As análises de quimissorção de hidrogênio foram realizadas utilizando o equipamento Micrometrics AutoChem 2920. Cerca de 100 mg de cada catalisador foi colocado em um reator de quartzo em U que posteriormente foi acoplado ao

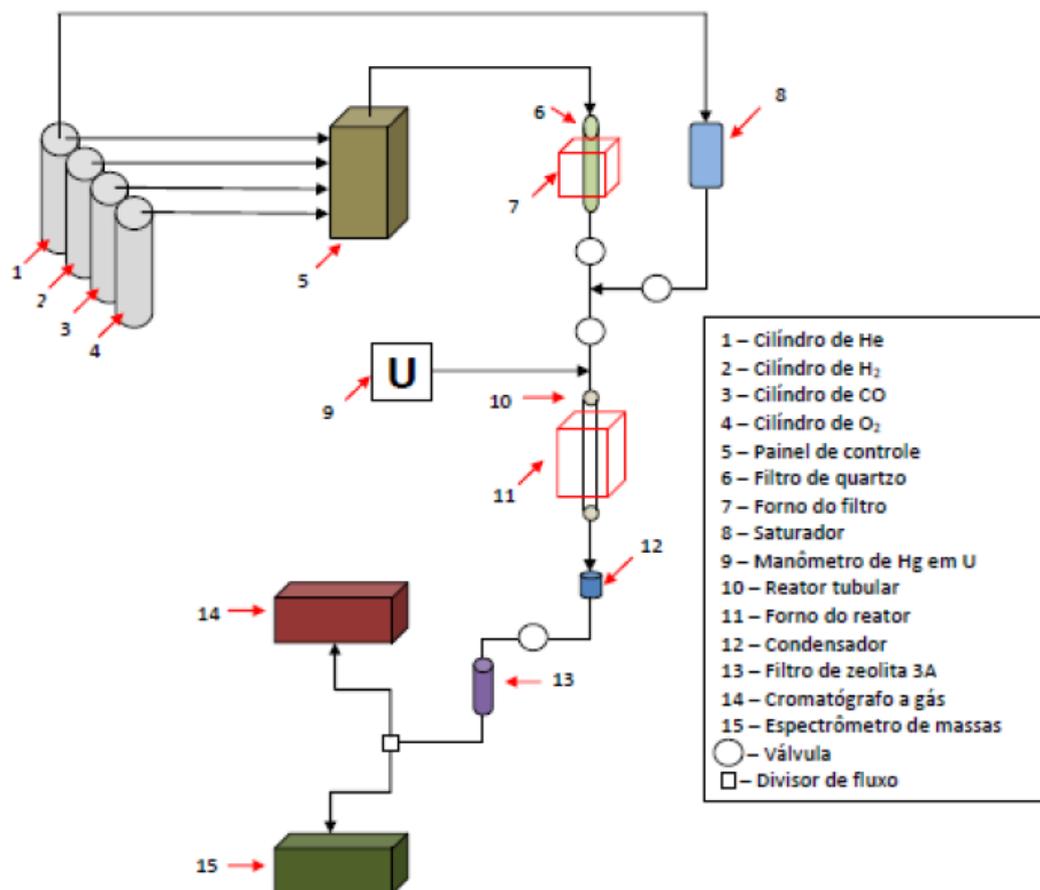
equipamento. Primeiramente o catalisador foi tratado por 30 min a 150 °C em fluxo de N<sub>2</sub>. Em seguida a amostra foi resfriada até temperatura ambiente e reduzida sob um fluxo de 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com uma taxa de aquecimento de 10° C/min até atingir 500°C, onde permaneceu durante 60 minutos em fluxo redutor, após esse período a amostra foi submetida a um fluxo de N<sub>2</sub> por 30 minutos a fim de dessorver todo o hidrogênio da amostra e posteriormente foi resfriada até temperatura ambiente. Após resfriada em fluxo de N<sub>2</sub>, foram efetuados pulsos de hidrogênio em temperatura ambiente até a saturação total da amostra, através do consumo de hidrogênio por massa de metal pode-se calcular a dispersão metálica dos catalisadores.

#### **4.4.5 Testes Catalíticos**

Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (São Carlos – SP).

Os testes foram realizados na unidade reacional esquematizada na Figura 1. As amostras foram colocadas em um reator de quartzo de leito fixo acoplado a um termopar envolto por um forno de resistências fabricado pela Maitec. O controle dos fluxos dos gases alimentados foi feito por controladores de fluxo mássico MKS. Os gases efluentes da reação foram analisados por um cromatógrafo Bruker 450, equipado com dois detectores de condutividade térmica, com uma coluna Porapak Q e duas peneiras moleculares 13X.

**Figura 1:** Esquema da unidade reacional utilizada nos testes catalíticos.



Para os testes catalíticos foi utilizada uma massa de 100 mg de catalisador diluídos em 100 mg de quartzo moído (100 mesh) na maioria dos experimentos, porém em alguns testes a massa foi alterada conforme o necessário. As amostras foram submetidas primeiramente a um tratamento de redução a 500 °C, em uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e um fluxo de 45 mL/min de hidrogênio puro, por um período de 60 minutos.

Depois de reduzidas, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente em uma atmosfera de He, logo em seguida foi aberta a mistura reacional contendo 1%CO/1%O<sub>2</sub>/45%H<sub>2</sub> com balanço em He. Inicialmente foi utilizado um fluxo total de 100 mL/min, após alguns testes o fluxo total foi reduzido para 50 mL/min. A temperatura foi aumentada gradativamente até que um dos reagentes fosse totalmente consumido. Os cálculos de conversão de CO e O<sub>2</sub> e seletividade para formação de CO<sub>2</sub> estão expressos abaixo:

$$X_{CO} = (CO_{entra} - CO_{sai} / CO_{entra}) \times 100 (\%)$$

$$X_{O_2} = (O_2_{entra} - O_2_{sai} / O_2_{entra}) \times 100 (\%)$$

$$S_{CO_2} = (X_{CO} / 2 \times X_{O_2}) \times 100 (\%)$$

Onde:

$X_{CO}$  = Conversão de CO;

$CO_{entra}$  = CO alimentado no sistema;

$CO_{sai}$  = CO que deixa o sistema;

$X_{O_2}$  = Conversão de  $O_2$ ;

$O_2_{entra}$  =  $O_2$  alimentado no sistema;

$O_2_{sai}$  =  $O_2$  que deixa o sistema;

$S_{CO_2}$  = Seletividade a formação de  $CO_2$ .

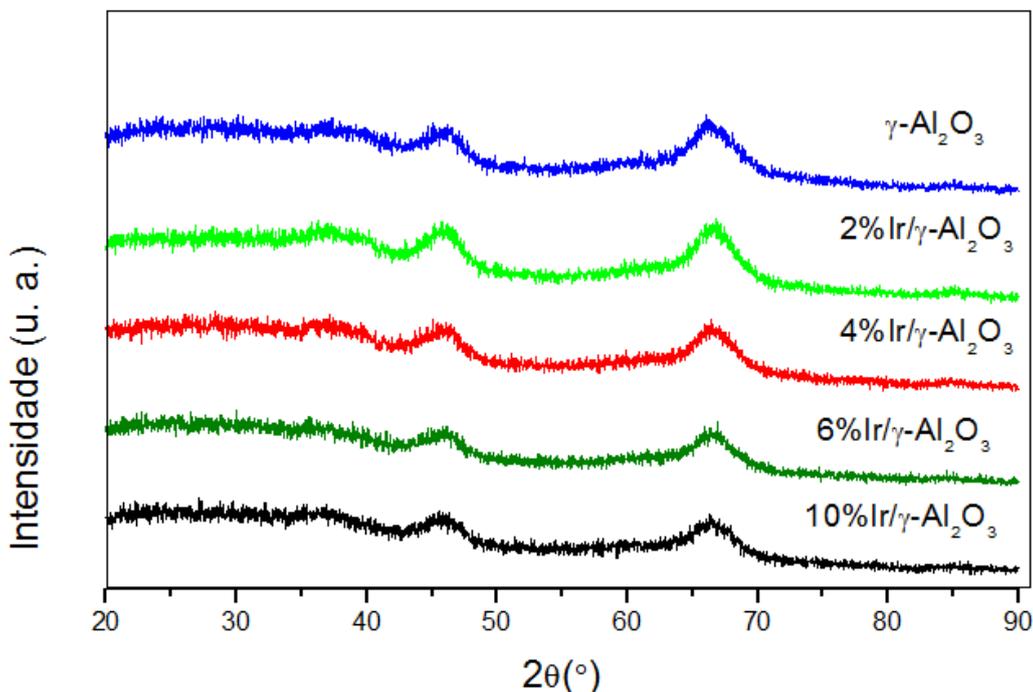
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Testes preliminares variando o teor de irídio

Inicialmente foram preparadas amostras de Ir/ $Al_2O_3$  onde foi fixada a temperatura de calcinação das amostras em 400 °C e a temperatura de calcinação do suporte em 550 °C. Nestes primeiros testes foram variadas as cargas de irídio presente nos catalisadores entre 1% e 10% na tentativa de obterem-se catalisadores com propriedades estruturais diferentes. Estas amostras foram caracterizadas e testadas em reação para avaliar o efeito do aumento da concentração do metal nas amostras.

### 5.1.1 Difração de raios X (DRX)

**Figura 2:** Difratograma de raios X da alumina calcinada a 550 °C e dos catalisadores calcinados a 400 °C.

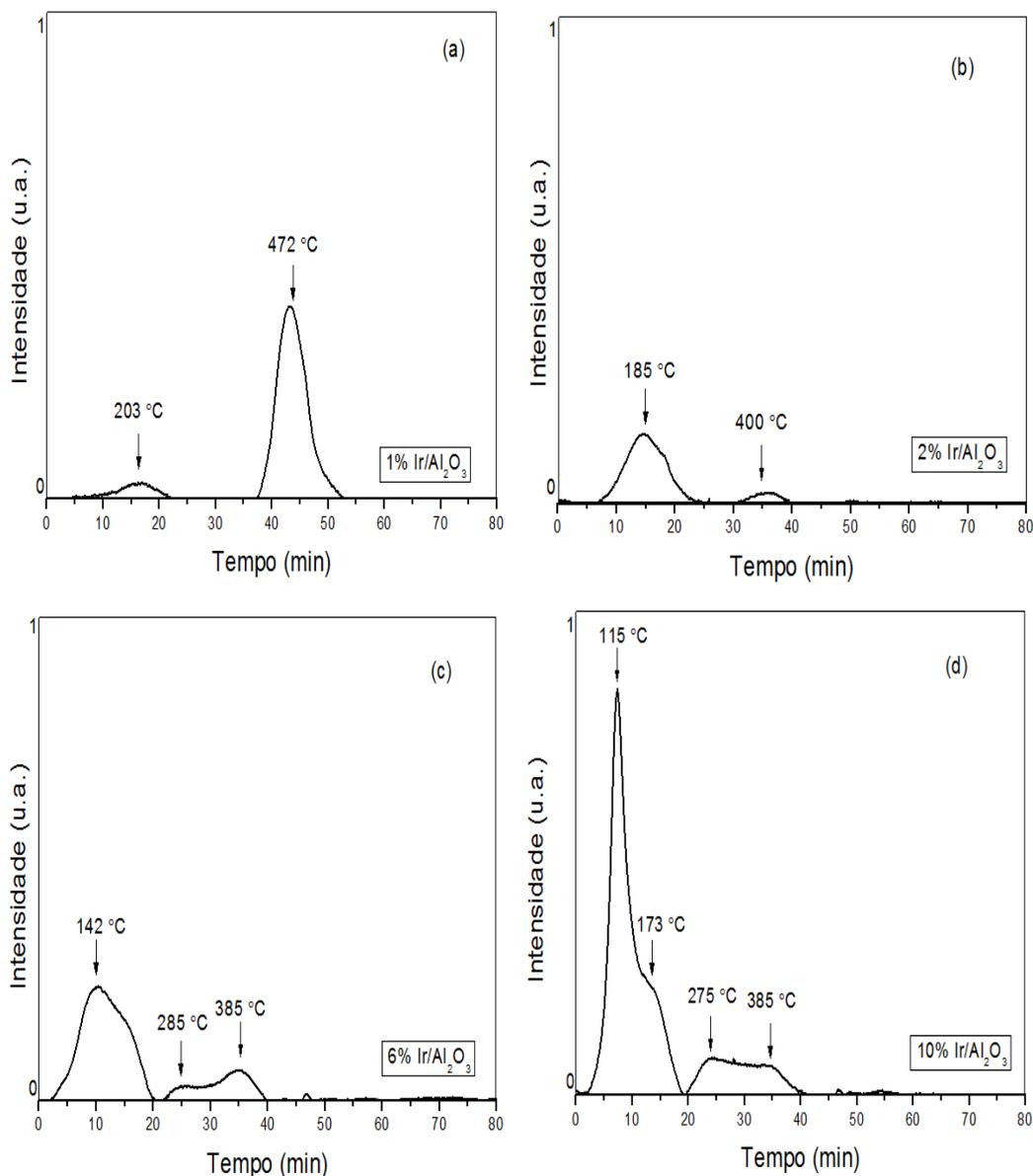


É possível observar na Figura 2 das amostras contendo irídio, calcinadas a 400 °C, que os picos presentes em 45,4 e 66,4° são picos característicos da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pouco cristalina e não foi possível observar picos característicos de irídio mesmo aumentando a concentração de irídio impregnado. O que indica a existência de partículas amorfas de irídio que estão altamente dispersas sobre a superfície do suporte.

### 5.1.2 Redução à temperatura programada (TPR)

A análise de redução à temperatura programada inicialmente foi realizada nas amostras com diferentes teores de irídio suportadas em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinada em temperatura de 550°C, as concentrações de irídio foram de 1, 2, 6 e 10%. Estes catalisadores foram calcinados em uma temperatura de 400 °C. Os resultados estão expressos nas figuras a seguir:

**Figura 3:** Perfis de redução das amostras de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Na Figura 3 (a) é possível observar a presença de duas bandas de redução, a primeira em 203 °C pode ser associada à redução de óxidos presentes na superfície do catalisador, já a banda presente em 472 °C pode ser associada com a redução do irídio bulk. No perfil de redução da amostra contendo 2%Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 3(b)) é possível observar a presença das mesmas duas bandas de redução, porém deslocadas para menores temperaturas, este efeito pode ser explicado por uma menor interação das partículas com o suporte uma vez que a carga é aumentada. Nos perfis de redução das amostras contendo 6% e 10% de irídio (Fig. 3(c; d))

também é possível observar a presença das duas bandas de redução citadas anteriormente também deslocadas para menores temperaturas devido ao aumento da carga de irídio. Nota-se também o surgimento de novas bandas de redução entre 180 e 280 °C, que podem estar associadas à redução de partículas com diferentes interações com suporte.

Os resultados de TPR mostram que o aumento da concentração de irídio promove a redução de espécies oxidadas em mais baixas temperaturas. Isto pode ser explicado pelo aumento da quantidade de irídio exposto na superfície do catalisador com o aumento da carga e possivelmente a formação de diferentes tamanhos de partícula de irídio, que possuem diferentes interações com o suporte.

### 5.1.3 Quimissorção de hidrogênio

Foram realizados testes de quimissorção de hidrogênio nas amostras suportadas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada a 550 °C variando o teor de irídio das amostras. As análises foram efetuadas nas amostras reduzidas previamente em 500 °C em uma atmosfera de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10:90). Os resultados estão expressos na Tabela 2 abaixo:

**Tabela 2:** Dispersão metálica e consumo de hidrogênio das amostras de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes teores de irídio.

Amostra	Dispersão metálica (%)	Densidade de sítios de Ir (átomos/g)
1%Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34	1,04 x10 <sup>19</sup>
2%Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52	3,22 x10 <sup>19</sup>
6%Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	6,61 x10 <sup>19</sup>
10%Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	1,4 x10 <sup>20</sup>

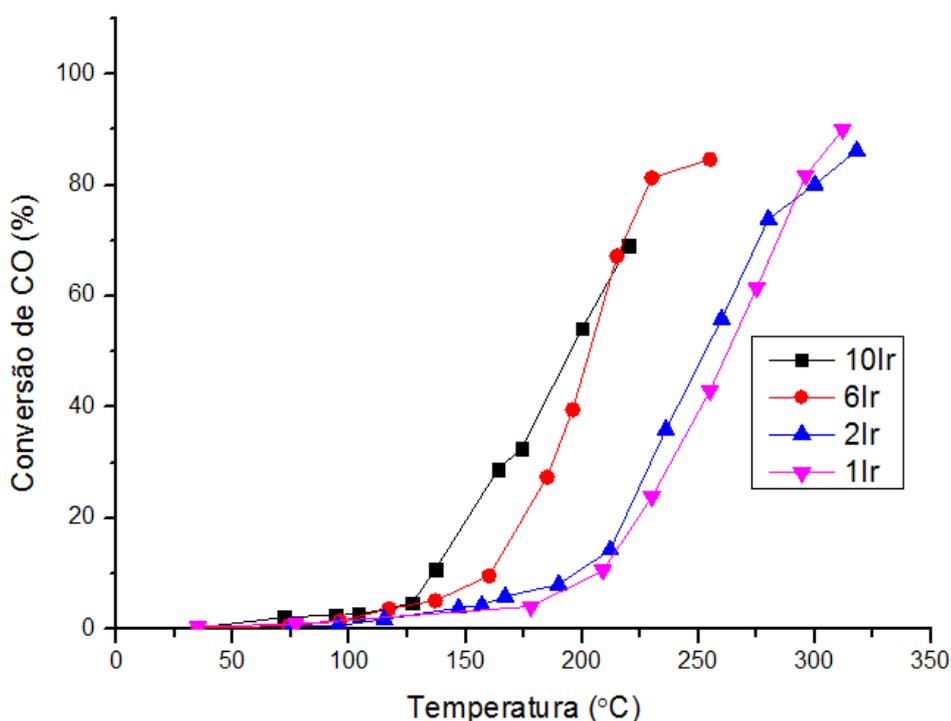
Pode-se observar na tabela 2 que os resultados de dispersão metálica não seguiram uma tendência, tendo atingido o maior valor de dispersão na amostra contendo 2%Ir. O baixo grau de dispersão da amostra contendo 1% de irídio se comparada à amostra 10% pode ser atribuído a maior acidez da solução precursora da amostra 10%, tendo em vista que o sal precursor do metal é o H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, um sal

ácido, que favorece a dispersão do metal sobre a superfície do catalisador. Porém estes valores de dispersão metálica não foram considerados expressivos, uma vez que a quantidade de irídio presente nas amostras foi altamente alterada. Os resultados de dispersão metálica semelhantes, somado com os resultados de difração de raios X, podem indicar amostras com tamanhos de partículas semelhantes (CUNHA; CRUZ, 2002).

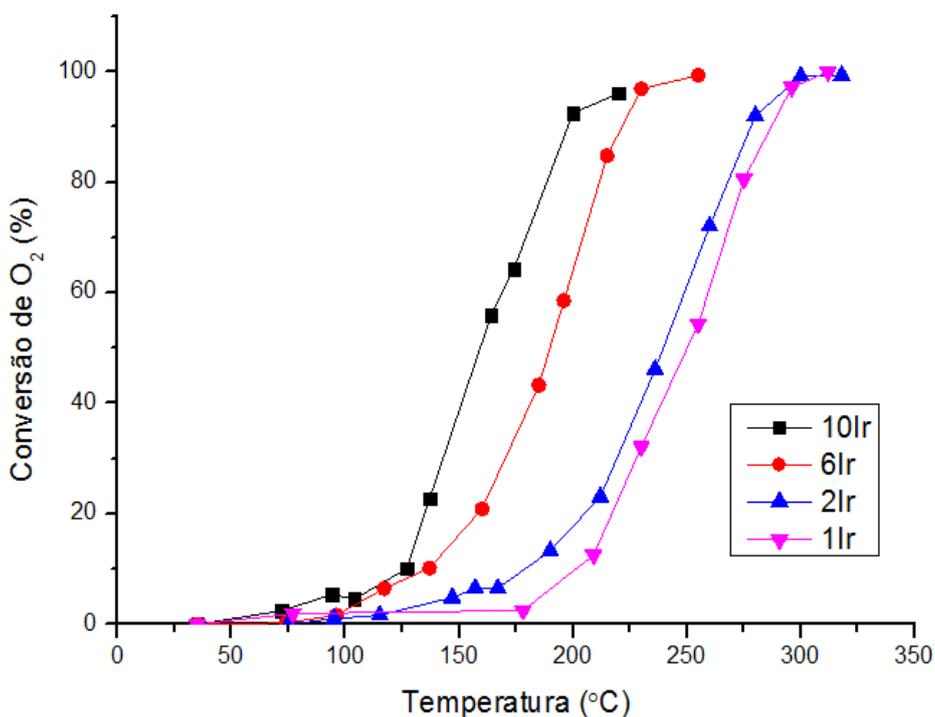
#### 5.1.4 Testes catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados nas amostras com diferentes teores de irídio, (1, 2, 6 e 10%) suportadas em alumina calcinada a 550 °C, os testes foram realizados nas amostras previamente reduzidas em fluxo de hidrogênio e resfriadas até temperatura ambiente. O fluxo inicialmente utilizado foi de 100 mL/min da mistura reacional contendo 1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 45%H<sub>2</sub> e balanço em He. Além da conversão de CO em CO<sub>2</sub>, também foram avaliados o consumo de O<sub>2</sub> e a seletividade das amostras. Os testes foram interrompidos assim que um dos reagentes foi totalmente consumido na reação. Os resultados estão expressos nas figuras a seguir:

**Figura 4:** Conversão de CO em CO<sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 1, 2, 6 e 10%Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

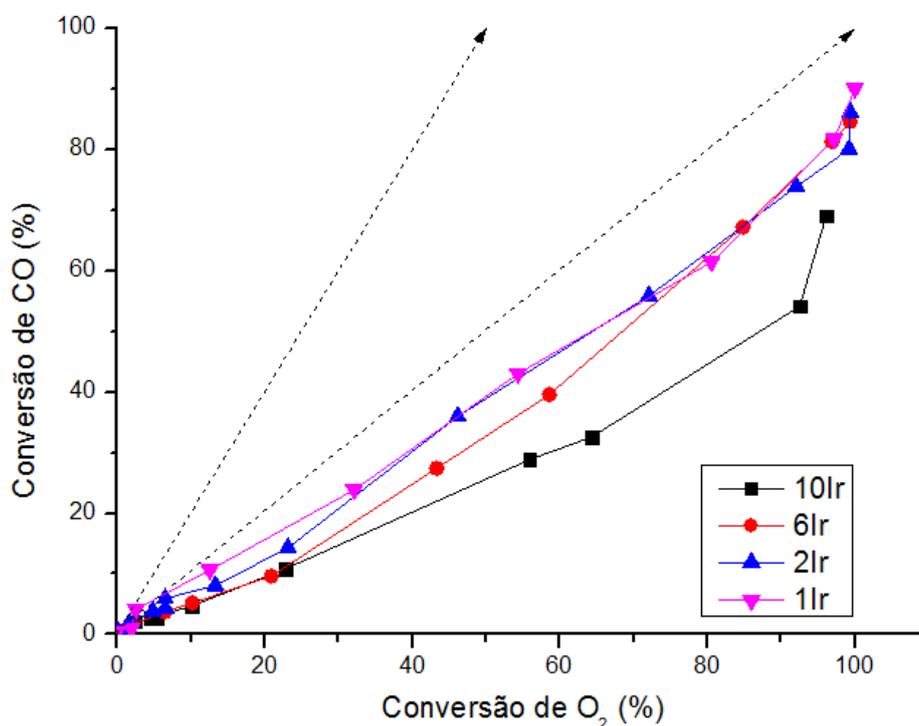


**Figura 5:** Consumo de O<sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 1, 2, 6 e 10%Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Na Figura 4 podemos observar o aumento da atividade catalítica com o aumento do teor de irídio nas amostras, tal fato pode ser explicado pelo aumento da densidade de sítios ativos que ocorre com o aumento da carga de irídio. Pode-se observar também, que nenhuma das amostras atingiu valores máximos de conversão de CO nestas condições. Sendo que as amostras com maior teor de irídio alcançaram menores valores de conversão de CO. O aumento de atividade com aumento da carga de irídio pode ser observado na Figura 5, onde amostras contendo maiores concentrações de irídio se mostram mais ativas e conseqüentemente consomem oxigênio em menores temperaturas. É possível notar que todas as amostras consumiram totalmente o oxigênio da mistura, porém, nem todo o monóxido de carbono foi consumido, ou seja, grande parte do oxigênio está sendo consumido para a oxidação do hidrogênio, fato este que é indesejável para este tipo de reação, o que indica uma baixa seletividade dos catalisadores para oxidação do monóxido de carbono como pode ser visto na Figura 6 abaixo:

**Figura 6:** Conversão de CO em função da conversão de O<sub>2</sub> das amostras 1, 2, 6 e 10%Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

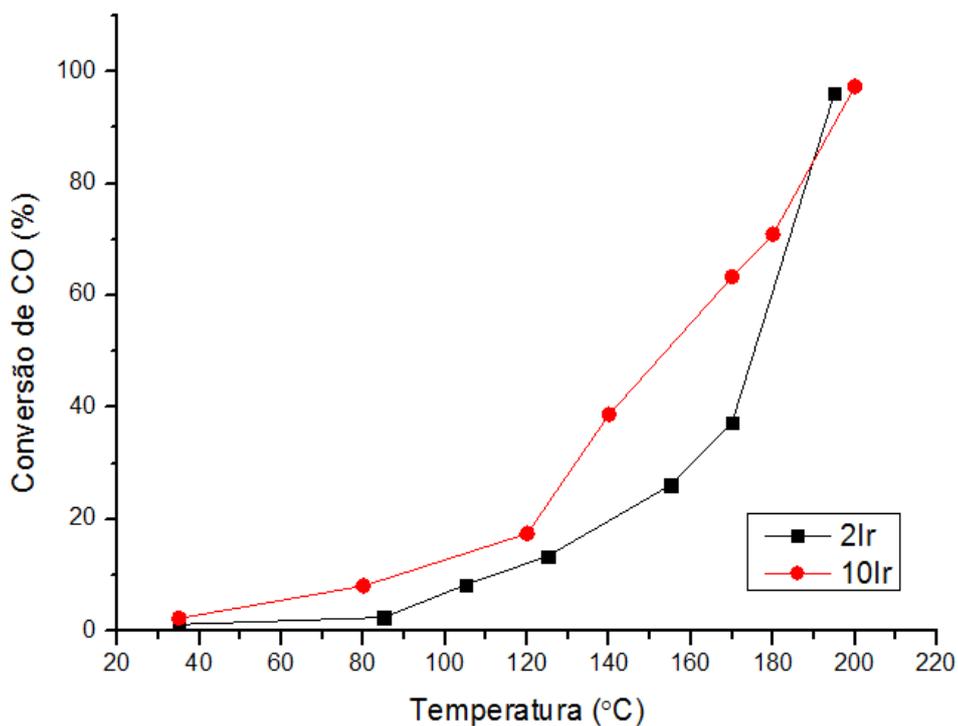


A Figura 6 retrata o consumo de monóxido de carbono em função do consumo de oxigênio para avaliar a seletividade destes catalisadores. A reta tracejada de maior inclinação indica o consumo ideal de oxigênio, ou seja, o oxigênio estaria sendo consumido apenas para a oxidação do monóxido de carbono (100% seletivo), uma vez que a estequiometria da oxidação do CO por O<sub>2</sub> é de 2:1 (CO:O<sub>2</sub>). A reta tracejada de menor inclinação indica uma seletividade aceitável para este tipo de reação, onde tanto o oxigênio como o monóxido de carbono são totalmente consumidos durante a reação (50% seletivo). Podemos notar que ao contrario da atividade, a seletividade decresce com o aumento de teor de irídio nas amostras, efeito este que foi atribuído a uma possível diferença no tamanho de partícula das amostras.

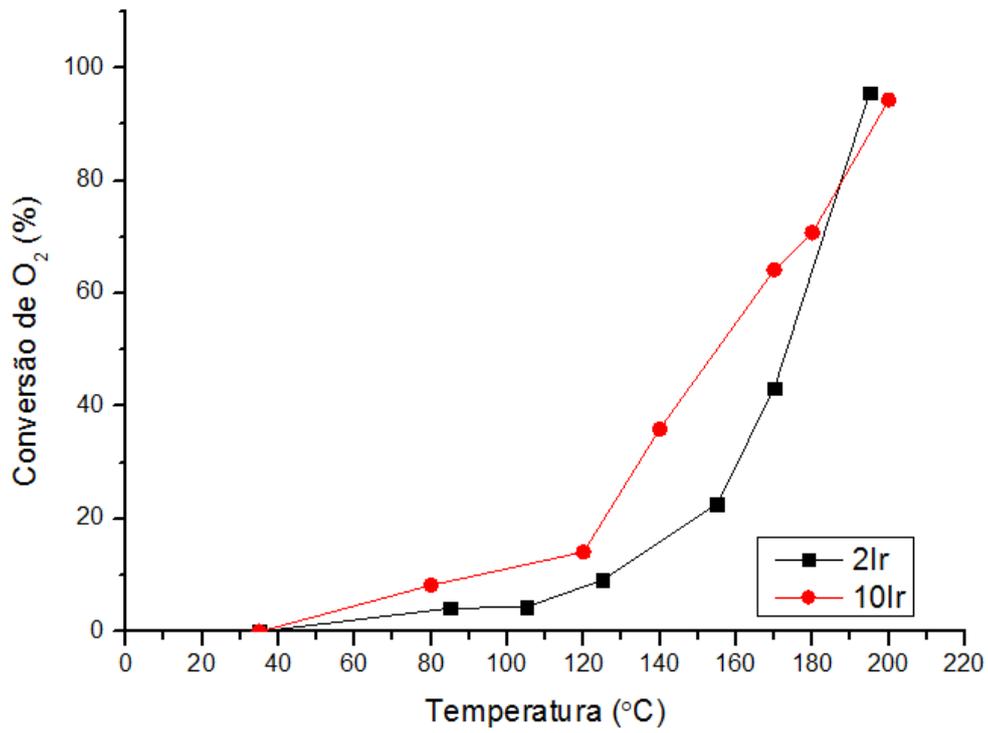
Os testes catalíticos realizados em seguida visavam verificar uma possível influência do diferente tamanho de partícula das amostras na atividade e na seletividade das amostras. Os testes foram realizados nas amostras contendo 2 e 10% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumina calcinada em 550 °C). Neste teste foi alterada a massa dos catalisadores no reator para que ambas as amostras possuíssem a mesma quantidade de sítios ativos durante a reação, a quantidade de sítios ativos foi

calculada utilizando os resultados de químissorção descritos na Tabela 2. Para que as amostras não apresentassem tempos de residência diferentes foi utilizado o quartzo moído (100 mesh) como diluente a fim de igualar as massas presentes no reator. Os resultados estão expressos nas figuras a seguir:

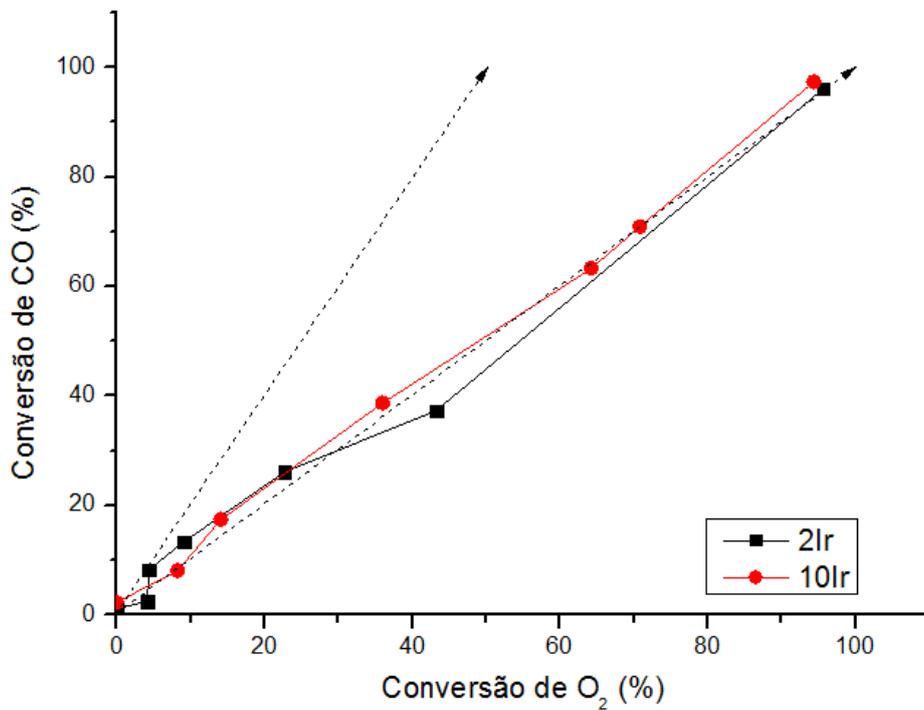
**Figura 7:** Conversão de CO em CO<sub>2</sub> em função do aumento de temperatura nas amostras 2 e 10% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alterando as massas para manter a mesma base de sítios ativos.



**Figura 8:** Consumo de  $O_2$  função do aumento de temperatura nas amostras 2 e 10 %Ir/ $Al_2O_3$ , alterando as massas para manter a mesma base de sítios ativos.



**Figura 9:** Conversão de CO em função da conversão de  $O_2$  das amostras 2 e 10%Ir/ $Al_2O_3$ , alterando as massas para manter a mesma base de sítios ativos.



Na Figura 7 podemos observar uma pequena diferença de atividade entre as amostras, onde a amostra contendo 10% Ir apresenta maior atividade em temperaturas mais baixas, porém em temperaturas mais elevadas, ambas as amostras atingem os mesmos níveis de conversão de monóxido de carbono. O mesmo pode ser observado na Figura 8 com o consumo de oxigênio, em temperaturas mais baixas a amostra contendo maior carga de irídio apresenta maior atividade, porém em altas temperaturas as atividades se tornam semelhantes. Porém quando cruzamos os dados de consumo de CO em função de consumo de O<sub>2</sub> na Figura 9, podemos observar que não existem grandes diferenças em relação à seletividade das amostras.

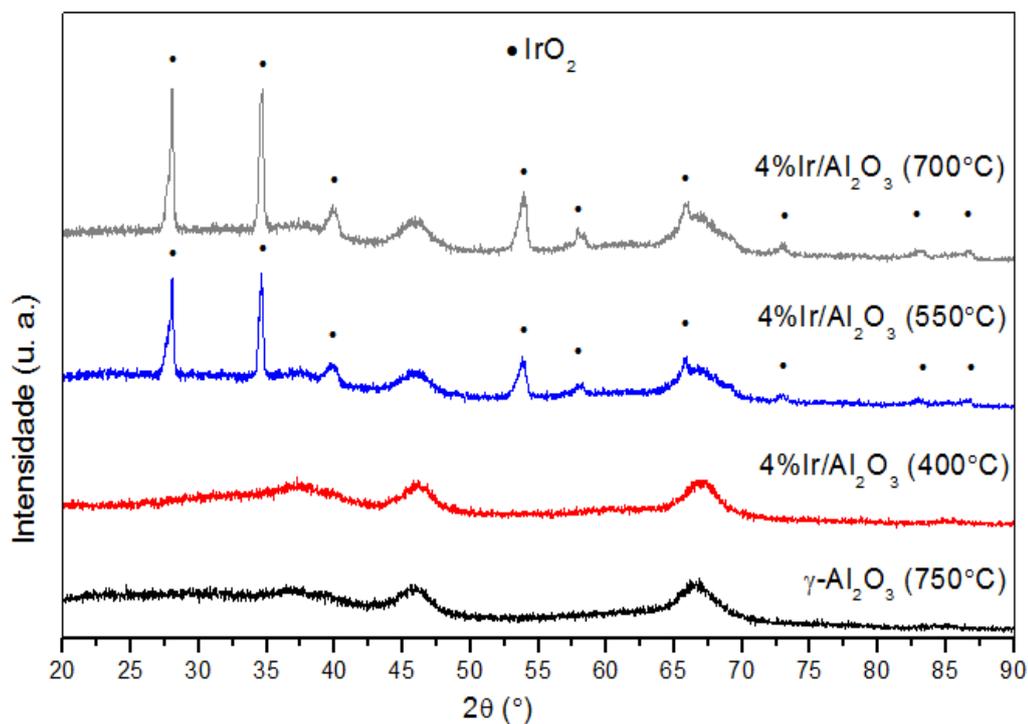
Os resultados dos testes catalíticos utilizando a mesma base de sítios ativos e somado as caracterizações dos catalisadores, evidenciaram não haver diferenças significativas na estrutura dos catalisadores que influenciasses diretamente na atividade e seletividade das amostras e que a diferença de seletividade entre as amostras observadas na Figura 6, é provavelmente devida a um efeito térmico, onde as amostras que apresentam atividade em temperaturas mais elevadas obtêm maiores níveis de seletividade a formação do CO<sub>2</sub>, provavelmente por haver um menor recobrimento de CO nos sítios metálicos em temperaturas mais elevadas, assim como observado por GAWADE et al. (2012) utilizando catalisadores de Co suportados em CeO<sub>2</sub>.

## **5.2 Testes realizados variando a temperatura de calcinação dos catalisadores suportado em $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada em 750 °C**

Como não foram obtidas diferenças expressivas variando o teor de irídio das amostras, foram preparadas amostras onde a carga de irídio foi fixada em 4% e a temperatura de calcinação dos catalisadores foi variada em 400, 550 e 700 °C, a fim de se obter diferentes tamanhos de partículas. As amostras foram caracterizadas e testadas em reação

### 5.2.1 Difração de raios X (DRX)

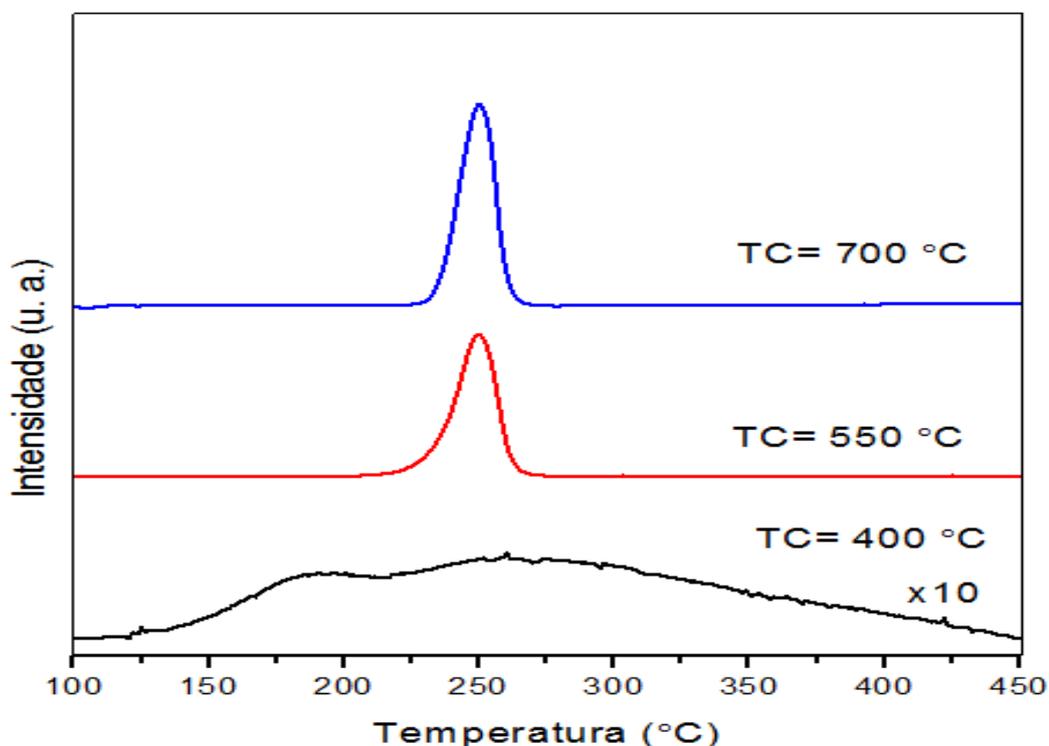
**Figura 10:** Difratoformas de raios X das amostras contendo 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinadas em diferentes temperaturas (400, 550 e 700 °C).



Na figura 10 estão os difratogramas das amostras contendo 4% Ir suportadas em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinada a 750 °C. É possível observar a presença de picos de IrO<sub>2</sub> característicos nas amostras calcinadas em 550 e 700 °C (JCPDS Card No. 15-0870). O surgimento destes picos pode ser explicado por uma forte aglomeração do irídio e o crescimento do cristalito nas amostras calcinadas em temperaturas elevadas, este efeito não é observado na amostra calcinada a 400 °C, observam-se apenas picos característicos de uma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pouco cristalina, pela provável alta dispersão do irídio no suporte. É possível notar uma maior intensidade nos picos de IrO<sub>2</sub> na amostra calcinada a 700 °C, isso pode ser explicado pelo crescimento do cristalito com o aumento da temperatura de calcinação.

### 5.2.2 Redução à temperatura programada (TPR)

Figura 11: Perfis de redução das amostras contendo 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada em diferentes temperaturas (400, 550 e 700 °C).



Os perfis de redução das amostras (Fig. 11) mostram que não há presença de picos de redução predominantes na amostra calcinada em 400 °C, o que é observado é uma banda que se estende durante toda a redução, este efeito pode ser devido a uma alta interação das partículas bem dispersas de irídio com o suporte. Nas amostras calcinadas em 550 e 700°C, podem ser observados um único pico de redução na temperatura de 250 °C que pode ser atribuído a redução do IrO<sub>2</sub>.

### 5.2.3 Quimissorção de Hidrogênio

Tabela 3: Dispersão metálica e densidade de sítios ativos das amostras com diferentes temperaturas de calcinação.

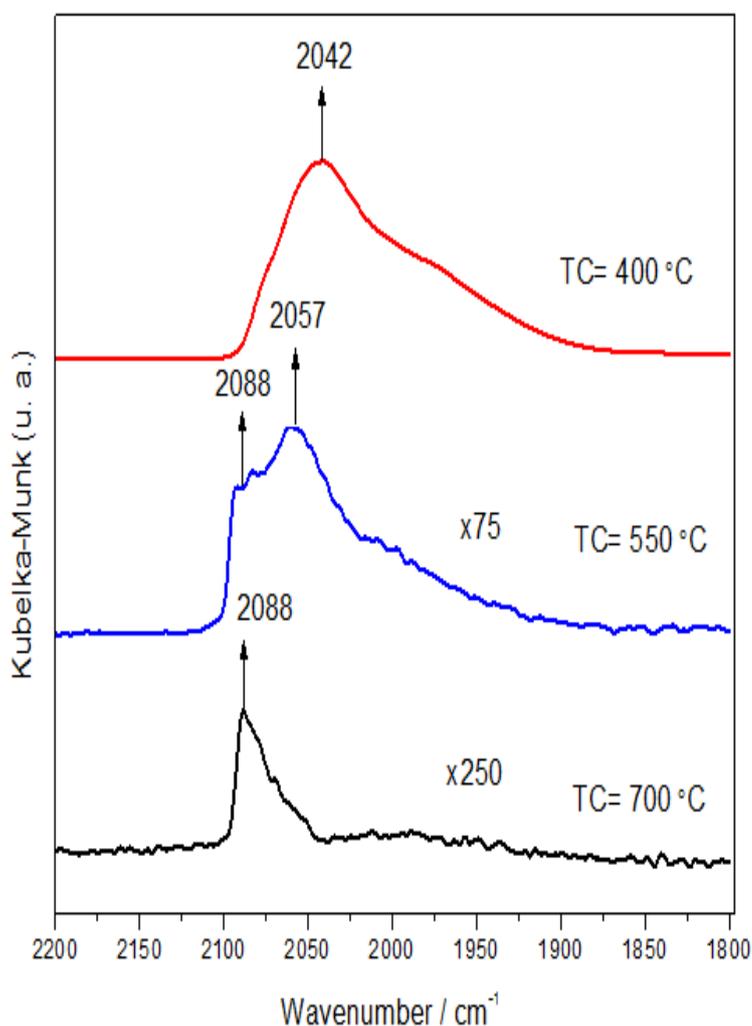
Amostras 4%Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Temperatura de calcinação (°C)	Dispersão metálica (%)	Densidade de sítios de Ir (átomos/g)
400	47	5,87 x10 <sup>19</sup>
550	8	9,75 x10 <sup>18</sup>
700	3	4,05 x10 <sup>18</sup>

Conforme a Tabela 3 é possível observar uma grande variação da dispersão metálica e densidade de sítios ativos com o aumento da temperatura de calcinação, este fato se deve a sinterização do irídio nas amostras, levando a um crescimento das partículas de irídio disponibilizando uma menor quantidade de sítios ativos na superfície dos catalisadores.

#### 5.2.4 Espectroscopia de refletância difusa da região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)

Foram realizados testes de infravermelho durante a adsorção de CO nas amostras contendo 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes temperaturas de calcinação do metal. Os pulsos de CO foram realizados em temperatura ambiente nas amostras previamente reduzidas. Os resultados estão expressos na Figura 12 a seguir:

**Figura 12:** Espectros de DRIFT das amostras 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinadas em diferentes temperaturas (TC= temperatura de calcinação).

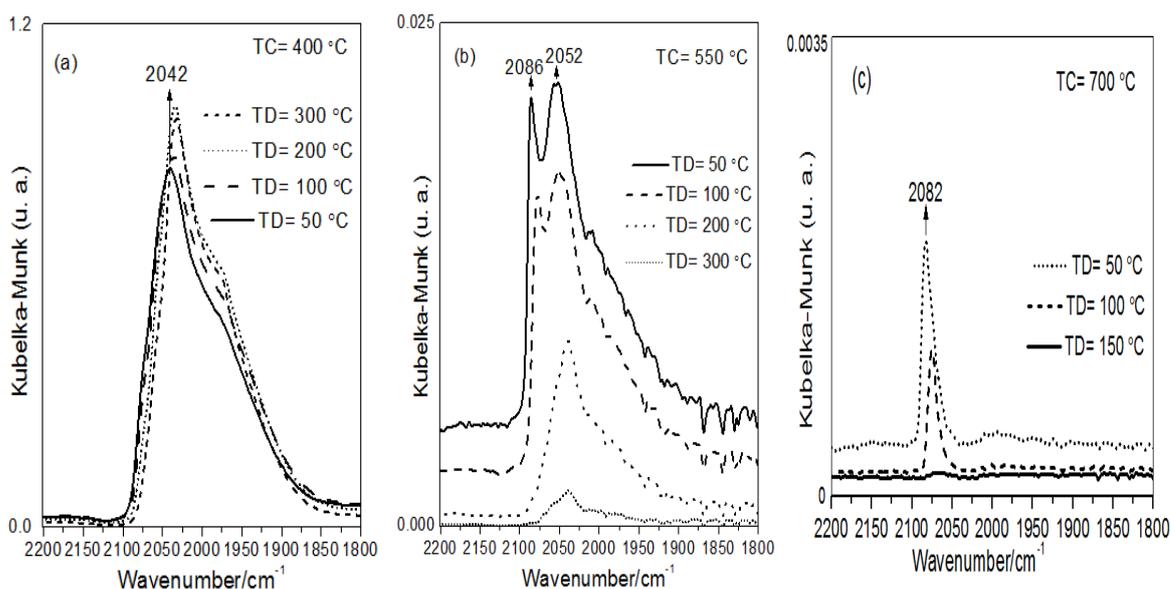


Na figura 12 podemos observar grandes diferenças na intensidade do sinal de adsorção de CO nas amostras, este efeito é explicado pela diferença na densidade de sítios ativos presente nas amostras, que foi observado nos resultados de quimissorção de H<sub>2</sub> (Tabela 3), sendo que, o aumento de temperatura de calcinação dos catalisadores diminui a densidade de sítios ativos das amostras, adsorvendo uma menor quantidade de CO e emitindo um sinal de menor intensidade.

A adsorção de CO sobre partículas de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi estudada por Solymosi et al. (1990). Os autores observaram a presença de bandas de CO adsorvido no irídio metálico presentes em uma faixa de 2090-2107, 2050-2080 e 2010-2037 cm<sup>-1</sup>. Haneda et al. (2006) demonstraram em seu trabalho que quando a adsorção de CO ocorre em partículas menos dispersas há um deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda. Assim sendo, as bandas de adsorção presentes na Figura 12 podem ser atribuídas a adsorção de CO em partículas de irídio metálico, sendo o deslocamento das bandas devido a adsorção do CO em partículas de diferentes tamanhos.

Após o processo de adsorção foi realizada a dessorção do CO nas amostras, a fim de avaliar a força de adsorção entre CO e metal. Os resultados estão expressos na Figura 13 a seguir:

**Figura 13:** Espectros de DRIFT durante a dessorção do CO (TC= temperatura de calcinação; TD= temperatura de dessorção).

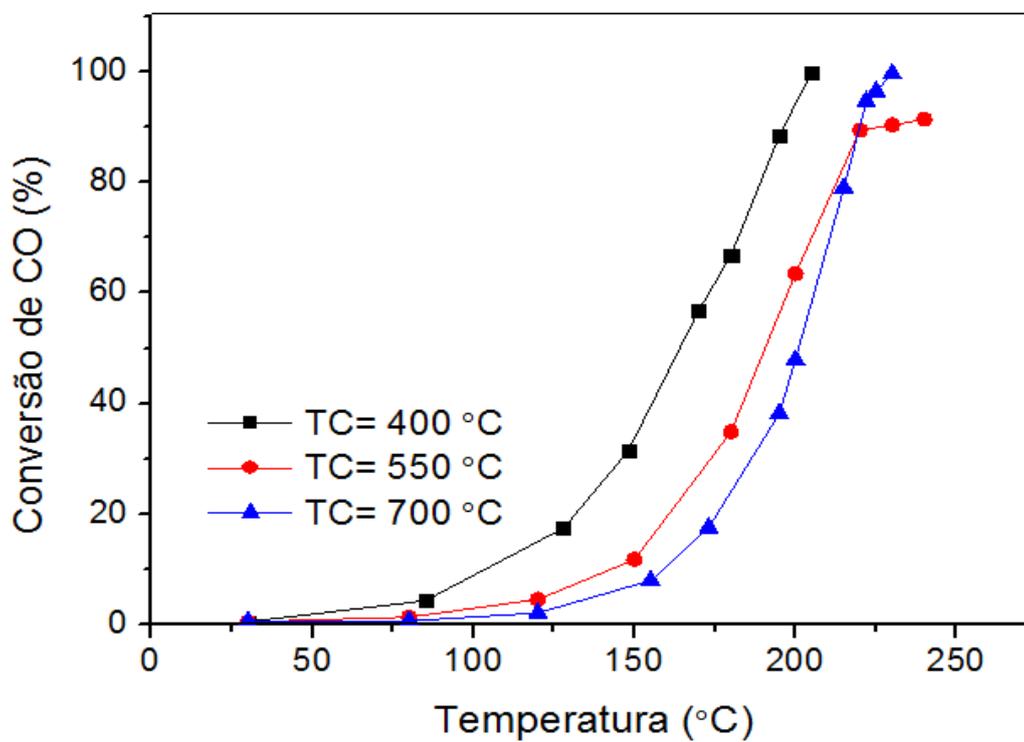


Nos espectros de DRIFT da amostra calcinada em 400 °C (Fig. 13 (a)) é possível notar que, mesmo aumentando a temperatura até 300 °C, não é possível observar a dessorção do CO nos sítios de irídio, há apenas um deslocamento da banda para menores comprimentos de onda e um acréscimo na intensidade dos espectros, que pode ser resultado da formação de espécies carbonila altamente estáveis ligadas ao irídio. Na amostra calcinada na temperatura de 550 °C (Fig. 13 (b)), é possível notar que o CO é dessorvido da amostra quase completamente em torno de 300 °C. Na amostra calcinada em 700 °C, a dessorção ocorre completamente em 150 °C. Este efeito evidencia uma queda na força de ligação CO/metálico com o aumento de temperatura de calcinação das amostras, que pode ser consequente do efeito de aumento de tamanho de partícula na interação metal/CO.

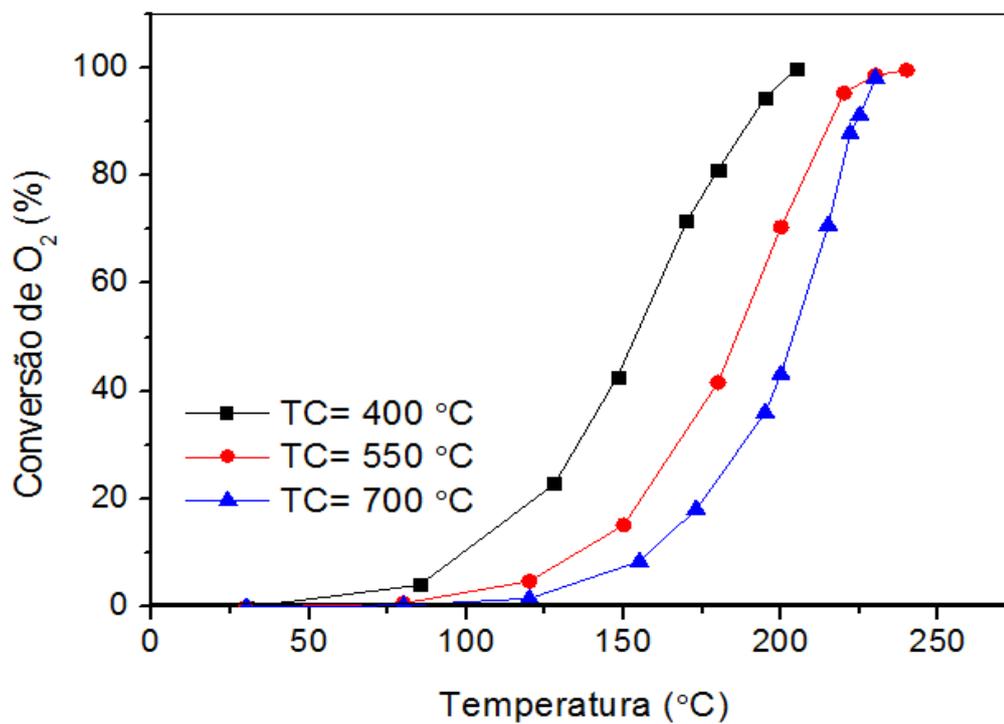
#### **5.2.5 Testes catalíticos**

As amostras calcinadas em diferentes temperaturas foram submetidas a testes catalíticos. O fluxo utilizado foi de 50 mL/min da mistura reacional contendo 1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 45%H<sub>2</sub> e balanço em He. Além da conversão de CO em CO<sub>2</sub>, também foram avaliados o consumo de O<sub>2</sub> e a seletividade das amostras. Os resultados estão expressos nas Figuras 14, 15 e 16 a seguir:

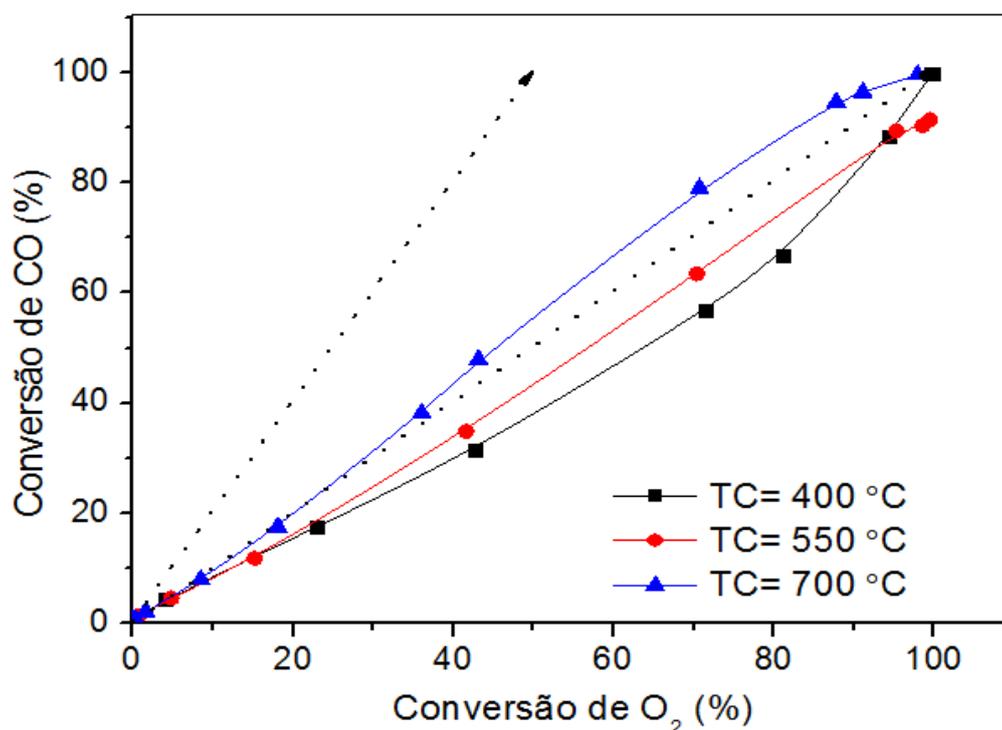
**Figura 14:** Conversão de CO em CO<sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação).



**Figura 15:** Consumo de O<sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação).



**Figura 16:** Conversão de CO em função do consumo de O<sub>2</sub> das amostras 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação).



É possível observar na Figura 14 que o aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores exerce um efeito negativo na atividade dos catalisadores, fazendo que a reação ocorra em temperaturas mais elevadas. O mesmo pode ser observado com o consumo de O<sub>2</sub> na Figura 15. Este efeito pode estar relacionado com o decréscimo da densidade de sítios ativos com o aumento de temperatura de calcinação, observados nos resultados de quimissorção de H<sub>2</sub>. Na Figura 16, que expressa a seletividade dos catalisadores, é possível observar que o aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores favorece a seletividade à formação de CO<sub>2</sub>, atingindo resultados de seletividade acima de 50%, que é considerado viável para este tipo de reação. O aumento da seletividade com o aumento da temperatura de calcinação foi atribuído ao crescimento das partículas e a queda na interação entre CO/metálico observada nos espectros de DRIFT-CO, que pode estar associado ao efeito térmico observado nos testes preliminares nas amostras contendo diferentes cargas de irídio.

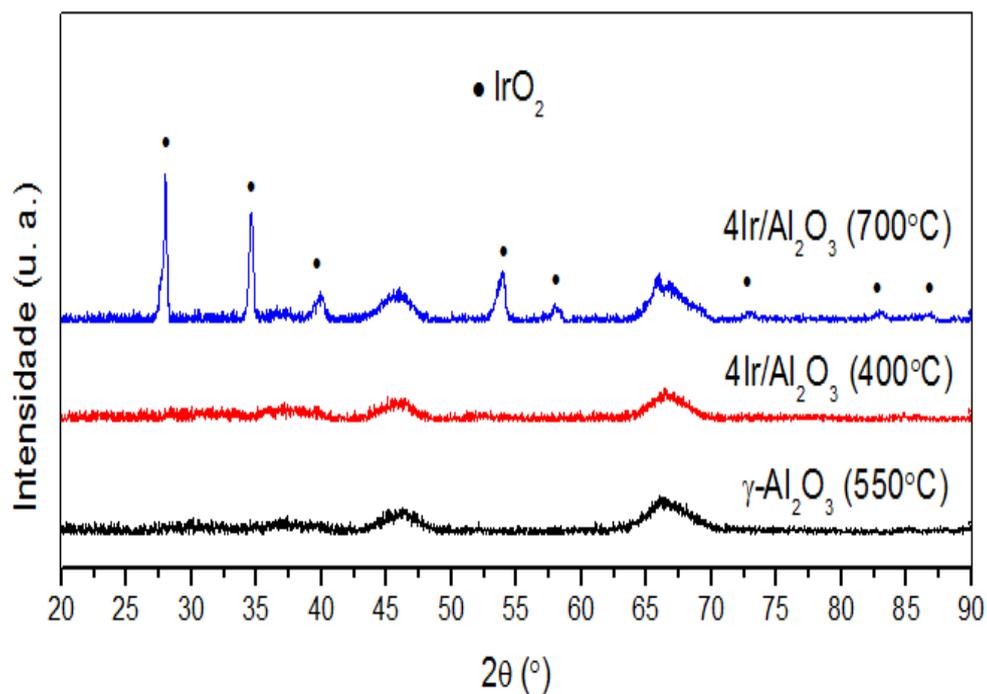
### **5.3 Testes realizados variando a temperatura de calcinação dos catalisadores suportado em $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada em 550 °C**

Visando a obtenção de catalisadores com propriedades estruturais distintas, foram preparadas amostras contendo 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com temperaturas de calcinação diferentes (400 e 700 °C) suportadas em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada em 550 °C. As amostras foram caracterizadas e testadas em reação.

#### **5.3.1 Difração de raios X**

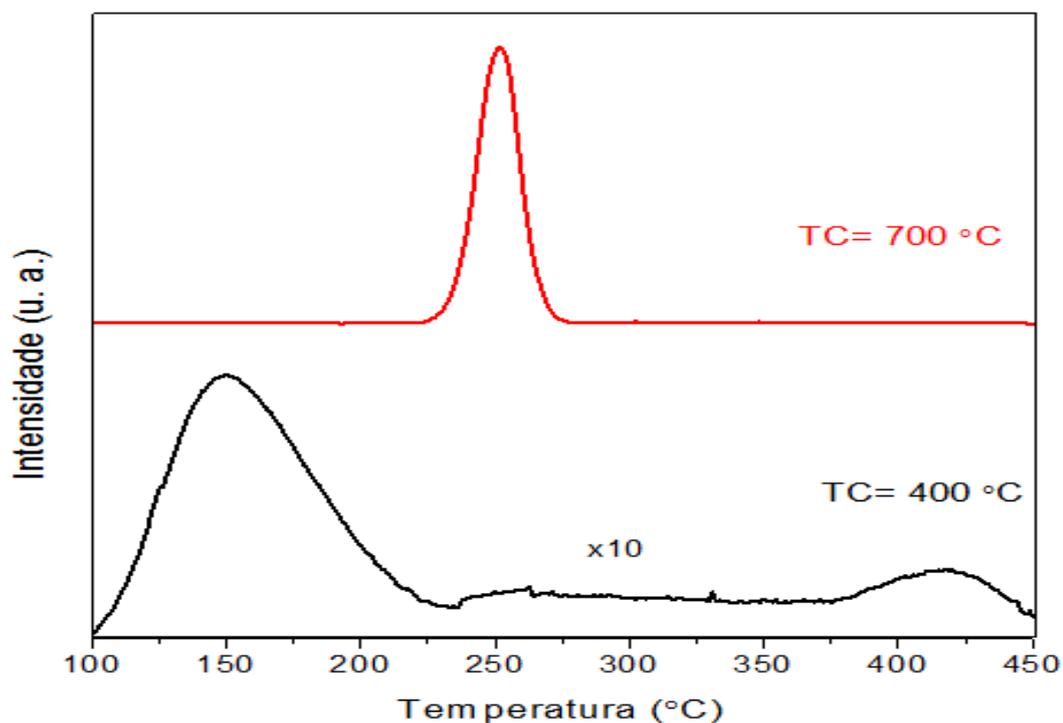
Assim como nos difratogramas das amostras contendo 4%Ir suportadas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada em 750 °C (Fig. 10), na Figura 17 onde estão as amostras suportadas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada a 550 °C é possível observar a presença de picos de IrO<sub>2</sub> característicos na amostra calcinada em temperatura elevada (700 °C) (JCPDS Card No. 15-0870). O surgimento destes picos pode ser explicado por uma forte aglomeração do irídio e o crescimento do cristalito na amostras calcinada em temperaturas elevadas, este efeito não é observado na amostra calcinada a 400 °C, observam-se apenas picos característicos de uma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pouco cristalina, pela provável alta dispersão do irídio no suporte.

**Figura 17:** Difratogramas de raios X das amostras contendo 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinadas em diferentes temperaturas (400 e 700 °C).



### 5.3.2 Redução à temperatura programada (TPR)

**Figura 18:** Perfis de redução das amostras contendo 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada em diferentes temperaturas (400 e 700 °C).



Os perfis de redução das amostras (Fig. 18 ) mostram a presença de dois picos de redução predominantes na amostra calcinada em 400 °C, o pico em torno de 150 °C pode ser associado a redução de espécies oxidáveis presentes na superfície do catalisador, enquanto o pico presente em 420 °C pode ser associado a redução do irídio bulk. Na amostra calcinadas 700°C pode ser observado um único pico de redução na temperatura de 250 °C que pode ser atribuído a redução do IrO<sub>2</sub>.

### 5.3.3 Quimissorção de Hidrogênio

**Tabela 4:** Dispersão metálica e densidade de sítios ativos das amostras com diferentes temperaturas de calcinação.

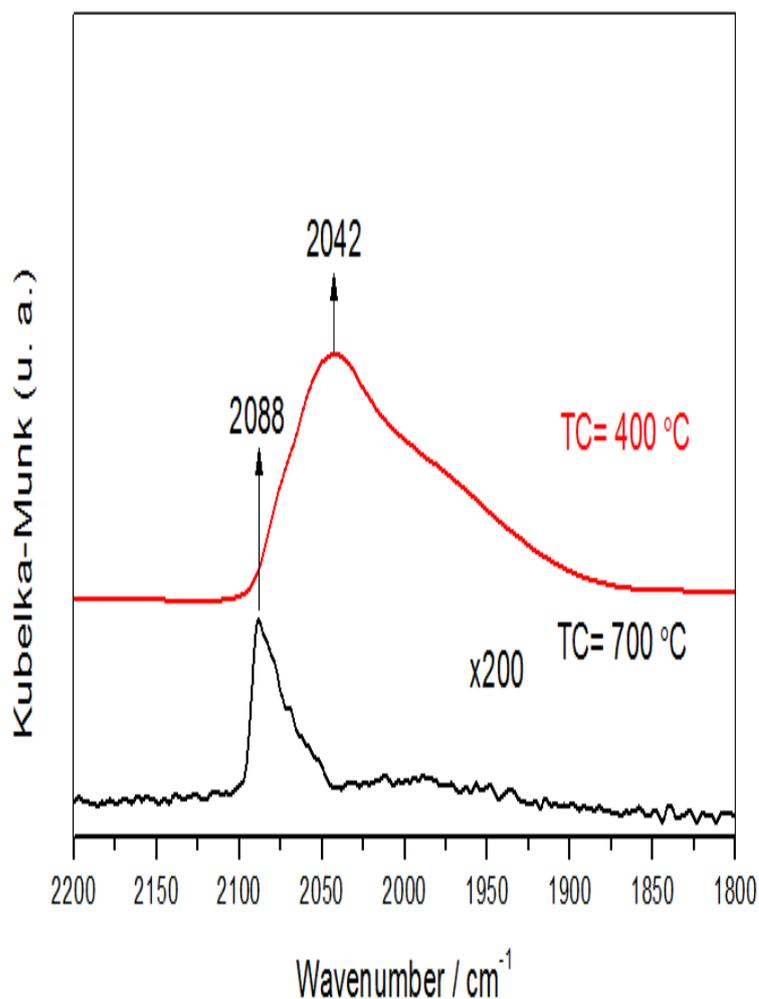
Temperatura de calcinação dos catalisadores (°C)	Dispersão metálica (%)	Densidade de sítios de Ir (átomos de Ir/g)
400	33	$4,06 \times 10^{19}$
700	2	$1,62 \times 10^{18}$

Conforme a Tabela 3 é possível observar uma forte queda na dispersão metálica e conseqüentemente na densidade de sítios ativos das amostras com o aumento da temperatura de calcinação. Este efeito é atribuído a forte aglomeração observada nos resultados de DRX (Fig. 17).

### 5.3.4 Espectroscopia de refletância difusa da região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)

Foram realizados testes de infravermelho durante a adsorção do CO nas amostras calcinadas em diferentes temperaturas (400 e 700 °C). Os resultados estão expressos na Figura 19 a seguir:

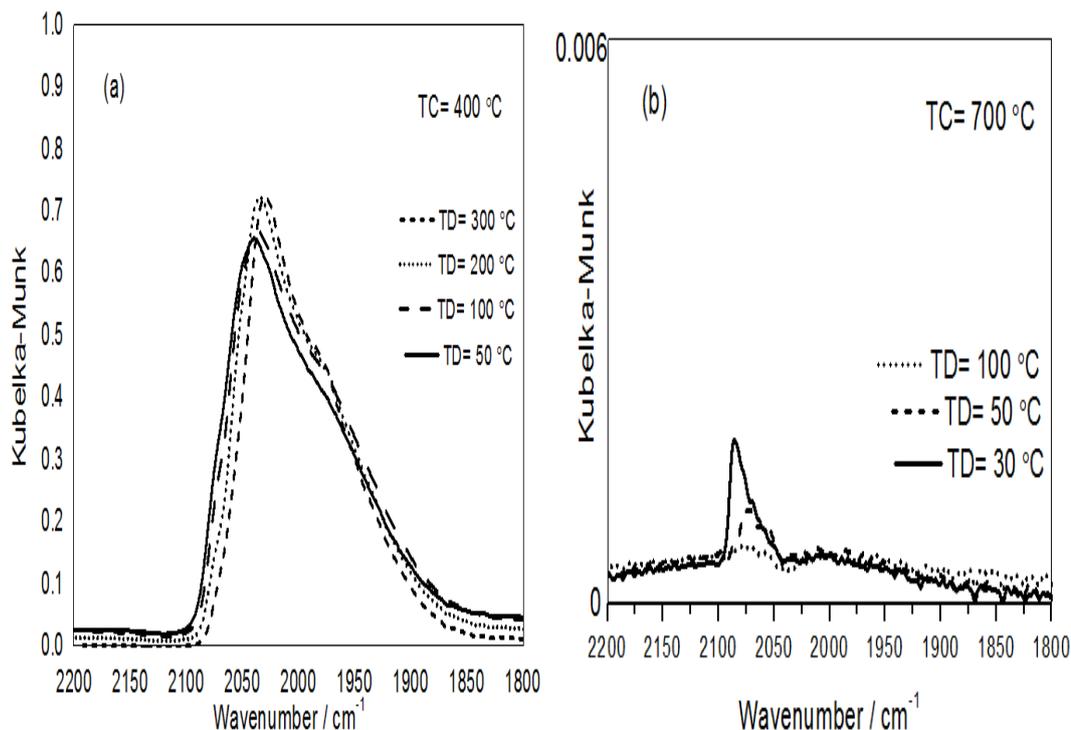
**Figura 19:** Espectros de DRIFT de CO adsorvido das amostras 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinadas em diferentes temperaturas (TC= temperatura de calcinação).



É possível observar na Figura 19 que os espectros de adsorção de CO são muito semelhantes aos espectros das amostras suportadas em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada em 750 °C e que há uma grande diferença entre a intensidade do sinal de adsorção do CO, que é devido a grande diferença de dispersão entre as amostras. Também pode ser observado efeito de deslocamento da banda de adsorção para maiores comprimentos de onda com o aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores, esses resultados estão de acordo com os resultados de Haneda et al. (2006).

Após a adsorção foram realizados os testes de dessorção do CO das amostras, os resultados estão expressos na Figura 20 a seguir:

**Figura 20:** Espectros de DRIFT durante a dessorção do CO (TC= temperatura de calcinação; TD= temperatura de dessorção).

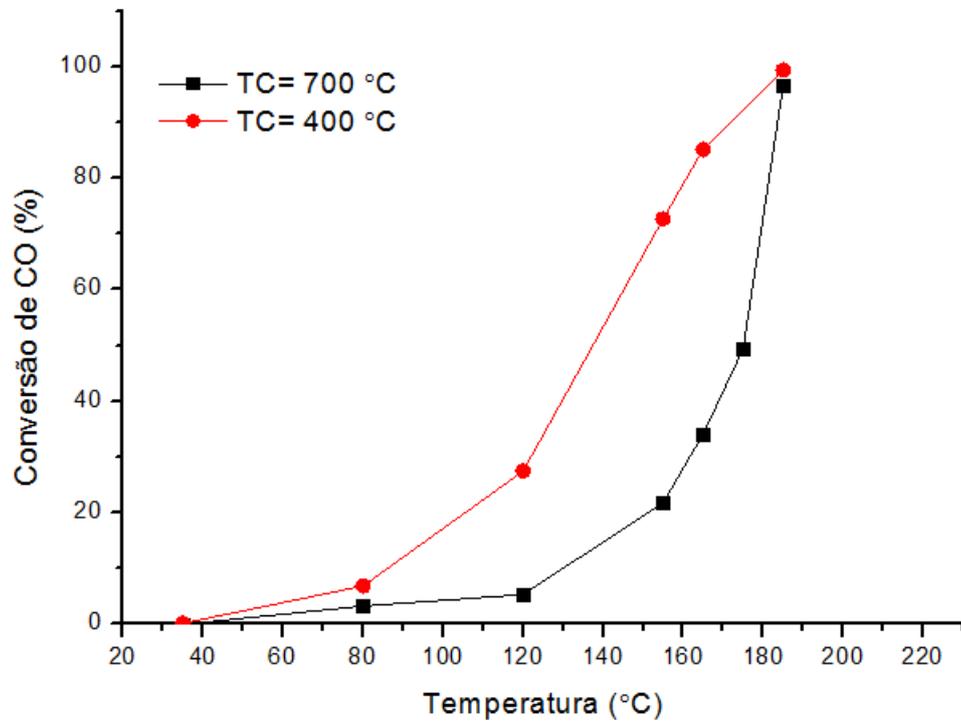


Assim como observado nas amostras suportadas em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinada a 750 °C (Fig. 13), a amostra calcinada em 400 °C (Fig. 20 (a)) possui uma grande força de interação CO/metálico, não sendo possível a dessorção do CO mesmo elevando a temperatura até 300 °C, o que se pode observar é um deslocamento da banda para menores frequências que pode ser devido a formação de carbonilas que interagem fortemente com o metal dificultando a dessorção do CO. Na Figura 20 (b) é possível observar que o aumento da temperatura de calcinação enfraquece a interação entre CO e metal, sendo possível dessorver totalmente o CO em uma temperatura de aproximadamente 100 °C.

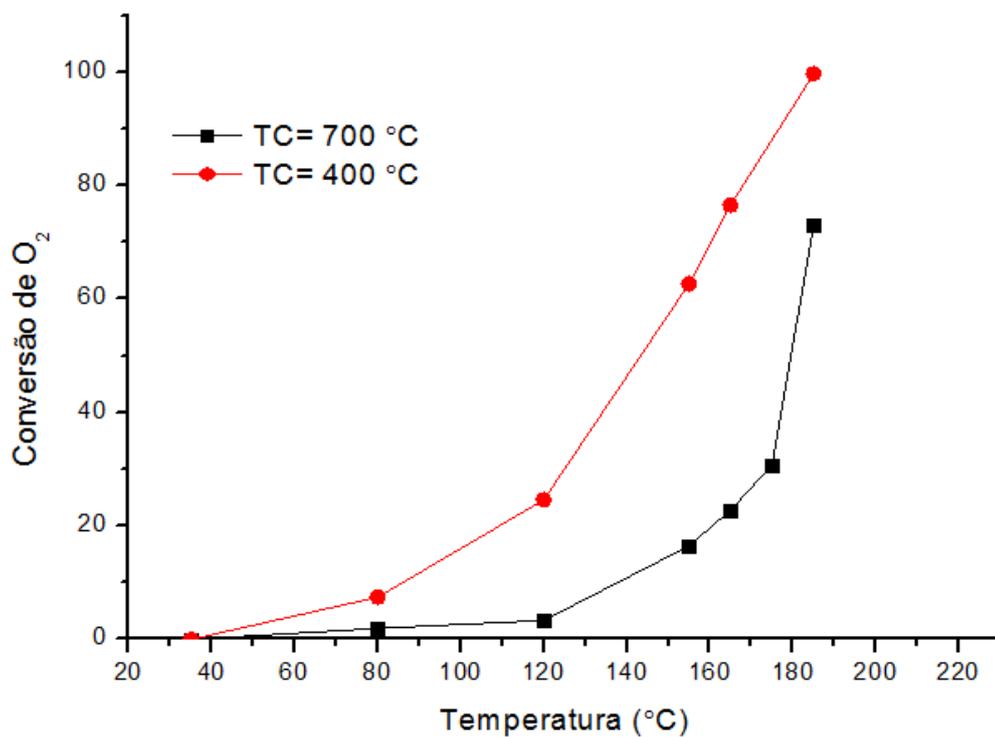
### 5.3.5 Testes catalíticos

As amostras contendo 4% Ir suportado em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinada a 550 °C foram submetidas a testes catalíticos utilizando 100 mg de amostra diluída em 100 mg de quartzo moído (100 mesh) e um fluxo total de 50 mL/min.

**Figura 21:** Conversão de CO em CO<sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação).

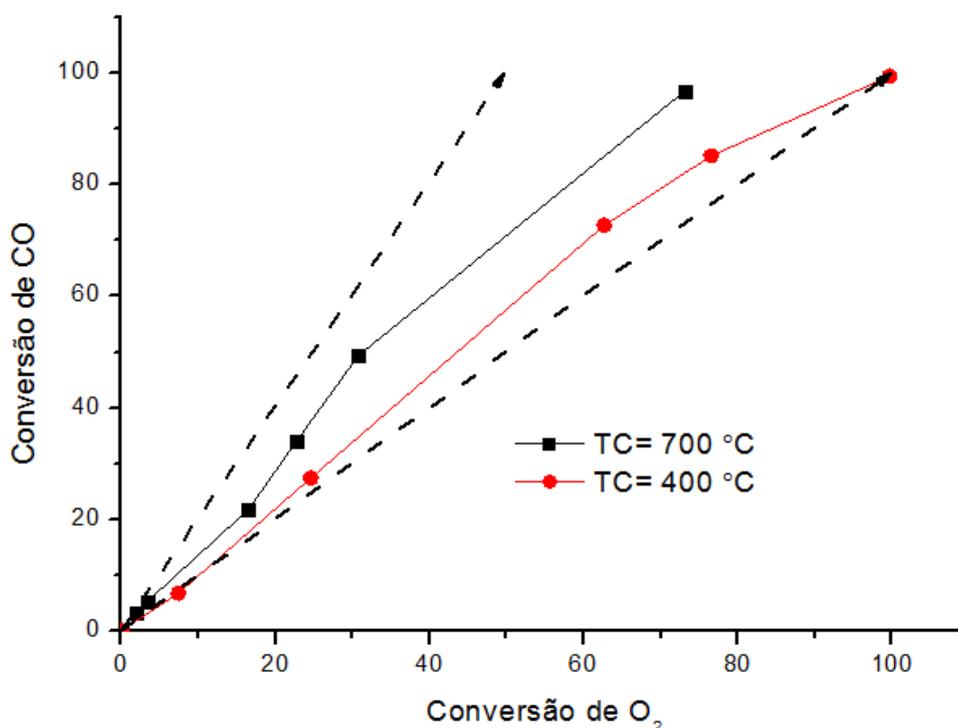


**Figura 22:** Conversão de CO em função do consumo de O<sub>2</sub> das amostras 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação).



É possível observar nos dados de conversão (Fig. 21 e 22) que assim como nas amostras suportadas em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinada em 750 °C, a amostra calcinada em temperatura mais elevada apresenta uma menor atividade, deslocando a temperatura de reação para temperaturas mais altas. Esse efeito é associado a queda de densidade de sítios ativos pela aglomeração da amostra calcinada em temperatura mais alta. Porém é possível observar na Figura 22 que na amostra calcinada em 700°C nem todo o oxigênio é consumido durante a reação mesmo quando todo o CO é convertido para  $\text{CO}_2$ . Este efeito influi diretamente nos resultados de seletividade que estão expressos na Figura 23 a seguir:

**Figura 23:** Conversão de CO em função do consumo de  $\text{O}_2$  das amostras 4% Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (TC= temperatura de calcinação).



Os resultados de seletividade (Fig. 23) mostram que a amostra calcinada em 700 °C possui uma seletividade mais alta do que a amostra calcinada em 400 °C, mesmo possuindo uma atividade inferior. É possível observar a alta seletividade da amostra calcinada em temperatura mais elevada que consegue conversão máxima para  $\text{CO}_2$  sem consumir totalmente o oxigênio alimentado na mistura. Este resultado é considerado promissor, uma vez que, a reação tem como objetivo a conversão total do CO em  $\text{CO}_2$  sem que haja grandes perdas  $\text{H}_2$ . A diferença de seletividade entre as amostras é atribuída à mudança na estrutura do catalisador com o aumento

na temperatura de calcinação, ocasionando uma menor interação entre CO/metálico observado na Figura 20, podendo estar acoplado com o efeito térmico citado anteriormente.

#### 5.4 Influência da temperatura de calcinação do suporte

Com objetivo de avaliar a influência da temperatura de calcinação do suporte, foram preparadas e testadas amostras contendo 4% Ir com temperatura de calcinação dos catalisadores fixada em 400 °C e variando a temperatura de calcinação do suporte em 550 e 750 °C.

##### 5.4.1 Quimissorção de Hidrogênio

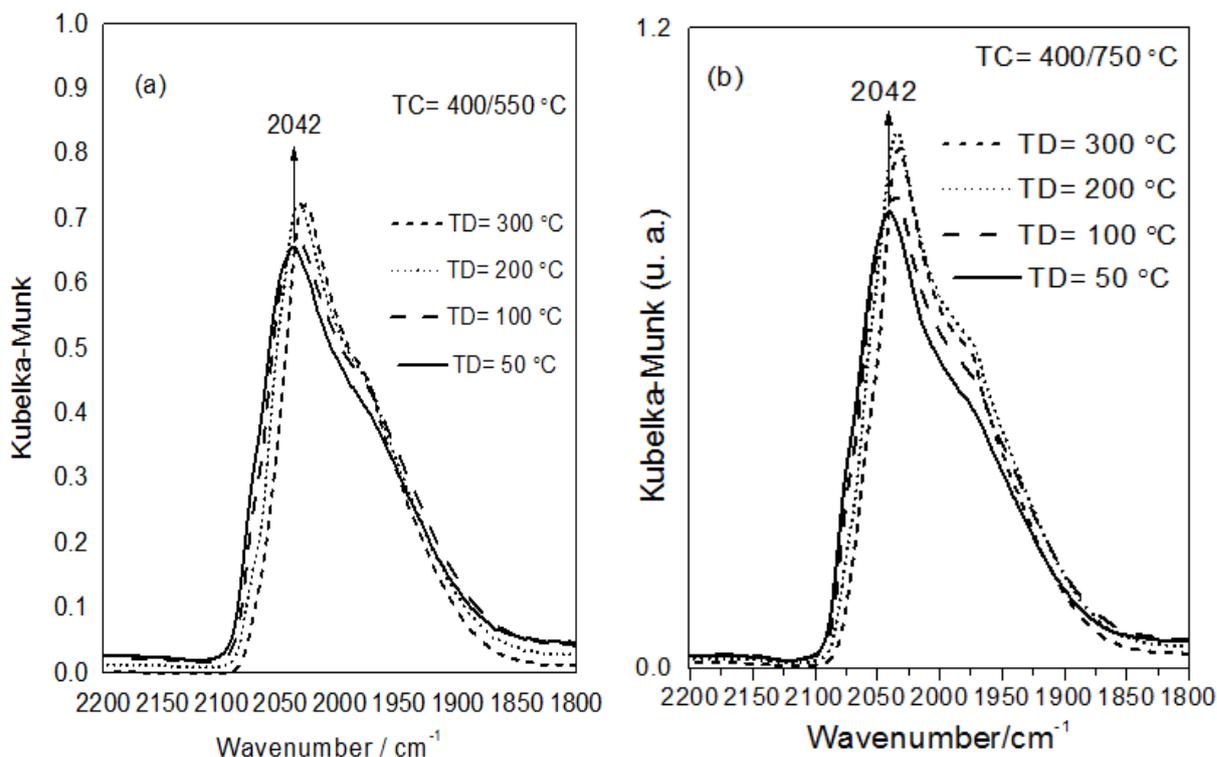
**Tabela 5:** Resultados de dispersão metálica e densidade de sítios ativos das amostras contendo 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Temperatura de calcinação do suporte (°C)	Dispersão metálica (%)	Densidade de sítios de irídio (átomos/g)
550	33	4x10 <sup>19</sup>
750	47	5,8x10 <sup>19</sup>

Conforme a Tabela 4 pode-se observar que a temperatura de calcinação do suporte não apresenta uma grande interferência na dispersão das amostras. Os diferentes resultados de dispersão metálica podem estar associados a dificuldades no controle da impregnação das amostras.

### 5.4.2 Espectroscopia de refletância difusa da região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)

Figura 24: Espectros de DRIFT durante a dessorção do CO (TC= temperatura de calcinação metal/suporte; TD= temperatura de dessorção).

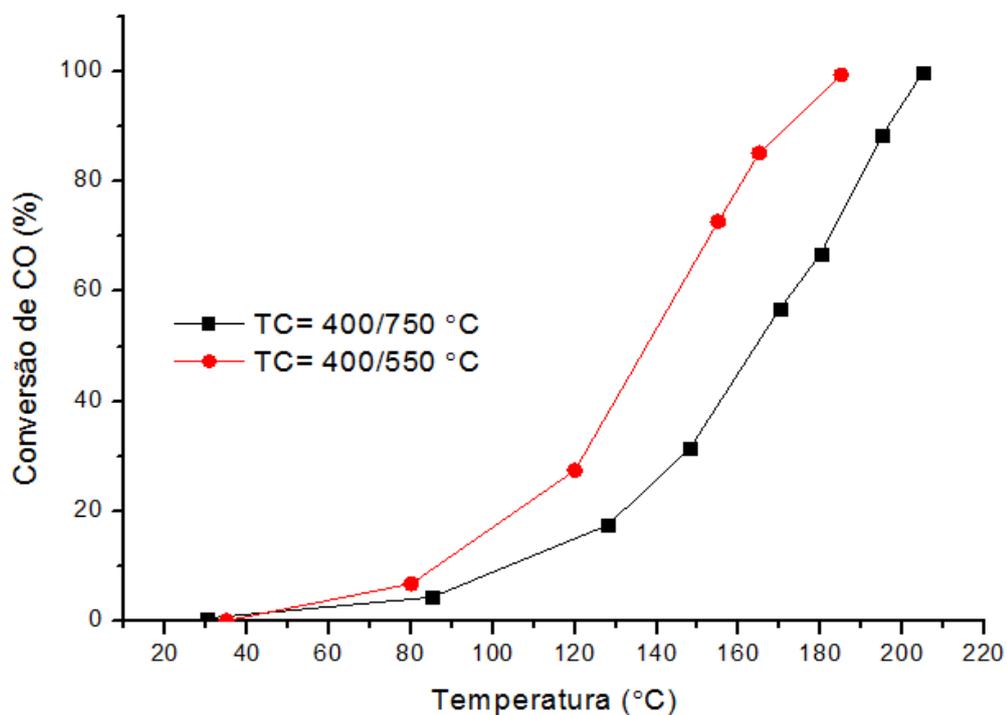


Na figura 24, pode-se observar que o comportamento das amostras durante o aumento da temperatura para dessorção do CO é muito semelhante, ambas amostras possuem grande interação metal/CO e não dessorvendo facilmente o CO. O que pode ser observado é uma pequena diferença na intensidade do sinal que pode ser explicado pela diferença de densidade de sítios ativos nas amostras.

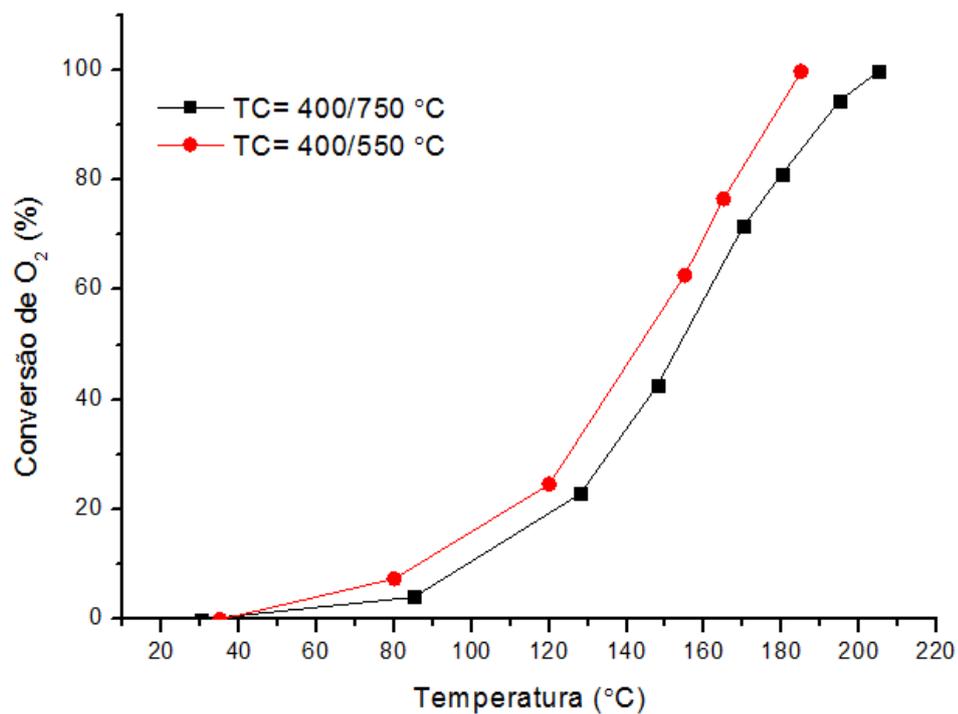
### 5.4.3 Testes catalíticos

As amostras contendo 4% Ir, calcinadas em 400 °C e suportadas em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada em diferentes temperaturas foram testadas em reação e os resultados estão expressos nas figuras a seguir:

**Figura 25:** Conversão de CO em CO<sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação metal/suporte).

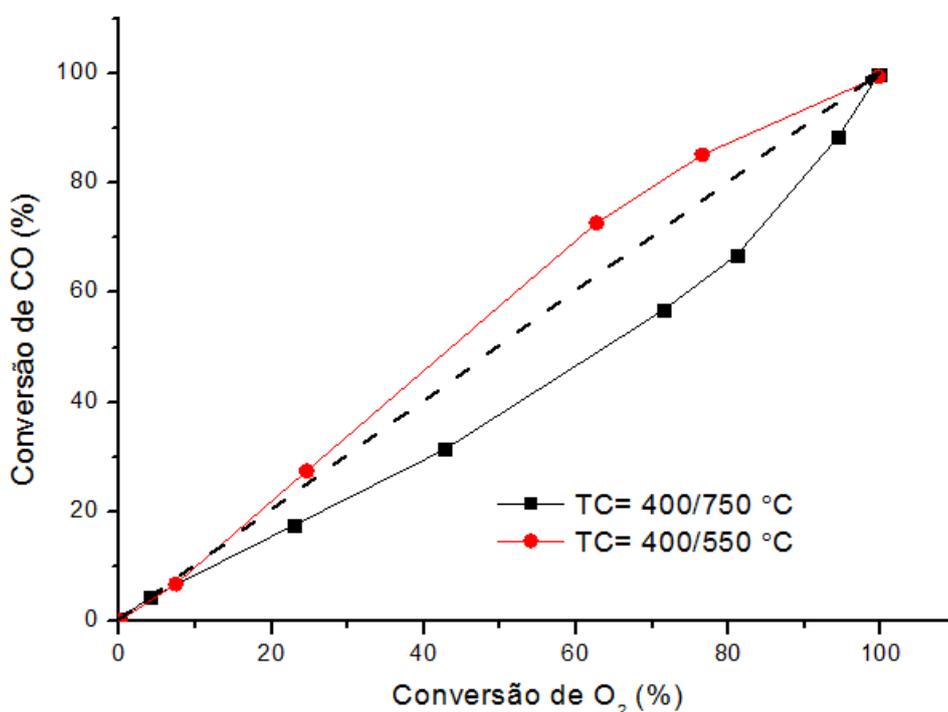


**Figura 26:** Consumo de O<sub>2</sub> com o aumento de temperatura nas amostras contendo 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TC= temperatura de calcinação metal/suporte).



Os resultados de atividade apresentados nas Figuras 25 e 26 mostram que apesar dos resultados de caracterização não apresentarem grandes diferenças entre as amostras, a temperatura de calcinação do suporte apresenta efeito na atividade das amostras. É possível observar que a amostra suportada em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinada em 550 °C apresenta uma maior atividade do que a amostra suportada em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinada em 750 °C mesmo possuindo uma menor densidade de sítios ativos.

**Figura 27:** Conversão de CO em função do consumo de  $\text{O}_2$  das amostras 4% Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (TC= temperatura de calcinação metal/suporte).



Nos resultados de seletividade apresentados na Figura 27, é possível observar que a amostra suportada em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinada em 550 °C apresenta uma seletividade maior mesmo sendo mais ativa em temperaturas mais baixas. Este efeito prova que a diferença de seletividade entre as amostras não está relacionado apenas ao efeito térmico observado nos testes catalíticos anteriores e que a interação com o suporte influencia diretamente na atividade e seletividade dos catalisadores. Porém as técnicas utilizadas para caracterizar estes catalisadores não puderam evidenciar as diferenças que causam este efeito sendo necessários maiores estudos sobre a influência da natureza do suporte na atividade e seletividade dos catalisadores.

## 6 Conclusões

Foram preparadas uma série de amostras de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes concentrações e temperaturas de calcinação de suporte e catalisadores, para obter catalisadores com tamanhos de partículas diferentes.

A estabilidade térmica do CO adsorvido sobre Ir aumenta com o aumento da dispersão de Ir, possivelmente causada pela alta reatividade do CO com os sítios de Ir de baixa coordenação.

Verifica-se um aumento abrupto da atividade com o aumento da temperatura de reação para os catalisadores de baixa dispersão de Ir, causada possivelmente devido à dessorção do CO com o aumento da temperatura e resultando na exposição dos sítios de Ir.

A reação de oxidação seletiva do CO aparentemente é sensível à estrutura da partícula de Ir e a seletividade para oxidação do CO aumenta com o decréscimo da dispersão de Ir.

Os resultados indicam ser possível a síntese de catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a oxidação preferencial do CO com alta seletividade alterando as propriedades estruturais dos catalisadores.

## 7 REFERÊNCIAS

ALAYON, E. M. C. et al. On highly active partially oxidized platinum in carbon monoxide oxidation over supported platinum catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 263, p. 228-238, 2009.

ARNBY, K. et al. Investigation of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with locally high Pt concentrations for oxidation of CO at low temperatures. **Journal of Catalysis**. v. 221, p. 252-261, 2004.

ATALIK, B.; UNER, D. Structure sensitivity of selective CO oxidation over Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Catalysis**. v. 241, p. 268-275, 2006.

AYASTUY, J. L., GURBANI, A., GONZÁLEZ-MARCOS, M. P., et al. Effect of copper loading on copper-ceria catalysts performance in CO selective oxidation for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy** v. 35: p. 1232-1244, 2010.

CESQUINI, R. G. et al. Alumina- Catalyzed Epoxidation With Hydrogen Peroxide: Recycling Experiments and Activity of Sol-Gel Alumina. **Advanced Synthesis & catalysis**. v 344, p. 911-914, 2002.

CHENG, T. et al. Low-temperature CO oxidation over CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Communications**. v. 8, p. 1167-1171, 2007.

CHIN, S, et al. Preferential oxidation of CO under excess H<sub>2</sub> conditions over Ru Catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 286, p. 157-166, 2005.

CUNHA, D. S., CRUZ, G. M. Hydrogenation of benzene and toluene over Ir particles supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Applied Catalysis**. v. 236, p. 55-66, 2002.

GAWADE, P. et al. Preferential oxidation of CO (PROX) over CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> in hydrogen-rich streams: Effect of cobalto loading. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 128, p. 21-30, 2012.

GUERRERO, S. et al. *In situ* EXAFS and FTIR studies of the promotion behavior of Pt-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during preferential oxidation of CO. **Journal of Catalysis**. v. 262, p 102-110, 2009.

HALIM, K. S. A., KHEDR, M. H., NASR, M. I., e EL-MANSY, A. M., Factors affecting CO oxidation over nanosized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Materials Research Bulletin**, v. 42, pp.731-741, 2007.

HAN, Y.-F. et al. CO removal from realistic methanol reformat via preferential oxidation – performance of a Rh/MgO catalyst and comparison to Ru/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Pt/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 50, p. 209-218, 2004.

HANEDA, M. Effect of iridium dispersion on the catalytic activity of Ir/SiO<sub>2</sub> for the selective reduction of NO with CO in the presence of O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>. **Journal of Molecular Catalysis**. v. 256, p. 143-148, 2006.

- HENCH, L.L. WEST, J.K. The Sol-Gel process. **Chemical. Review.** V. 90, p. 33-72, 1990.
- HUANG, Y. Effect of chlorine on Ir/CeO<sub>2</sub> catalyst behavior for preferential CO oxidation. **Catalysis Communications.** v. 11, p. 1090-1093, 2010.
- HUANG, Y. et al. "Ir-in-ceria": a Highly selective catalyst for preferential CO oxidation. **Journal of Catalysis.** v. 255, p. 144-152, 2008.
- HUANG, Y. et al. Preferential oxidation of CO under excess H<sub>2</sub> conditions over iridium catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy.** v. 32, p. 3880-3886, 2007.
- IGARASHI, H. et al. Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite. **Applied Catalysis A: General.** v. 159, p. 159-169, 1997.
- ILIEVA, L. et al. Preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> rich stream (PROX) over gold catalysts supported on doped ceria: Effect of water and CO<sub>2</sub>. **Catalysis Today.** v. 175, p. 411-419, 2011.
- IVANOVA, A. S. et al. Metal-support interactions in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental.** v. 97, p. 57-71, 2010.
- JAIN, S. K. et al. Controlled modification of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the preferential oxidation of CO in hydrogen: A comparative study of modifying element. **Applied Catalysis B: Environmental.** v. 89, p. 349-355, 2009.
- KIM, Y. H. et al. Active size-controlled Ru catalysts for selective CO oxidation in H<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental.** v. 127, p. 129-136, 2012.
- KIM, Y. H. et al. Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts, **Catalysis Today,** v. 146, p. 253-259, 2009.
- KOO, K. Y. et al. A highly dispersed Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared via deposition-precipitation method for preferential CO oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy.** v. 39, p. 5996-5703, 2014.
- KUGAI, J. et al. Comparison of structure and catalytic performance of Pt-Co and Pt-Cu bimetallic catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> synthesized by electron beam irradiation method for preferential CO oxidation. **International journal of hydrogen energy.** v. 38, p. 4456-4465, 2013.
- LIAO, X. et al. Bimetallic Au-Cu supported on ceria for PROX reaction: Effects of Cu/Au ratios and thermal pretreatments. **Applied Catalysis B: Environmental.** v. 142-143, p. 25-37, 2013.
- LIN, J. et al. Exerting the structural advantages of Ir-in-CeO<sub>2</sub> and Ir-on-CeO<sub>2</sub> to widen the operating temperature window for preferential CO oxidation. **Chemical Engineering Journal.** v. 168, p. 822-826, 2011

LIU, K., WANG, A., ZHANG, T. Recent Advances in Preferential Oxidation of CO Reaction over Platinum Group Metal Catalysts. **ACS Catalysis**. v. 2, p. 1165-1178, 2012.

LIU, X., KOROTKIKH, O. e FARRAUTO, R. Selective catalytic oxidation of CO in H<sub>2</sub>: structural study of Fe oxide-promoted Pt/alumina catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 226, p. 293-303, 2002.

MANALSIP, A., GULARI, E. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications. **Applied Catalysis b: Environmental**. v. 37, p. 17-25, 2002.

MARIÑO, F. et al. Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX). **Applied Catalysis**. v. 54, p. 29-66, 2004.

MARQUES, P., RIBEIRO, N. F. P., SCHMAL, M., et al. Selective CO oxidation in the presence of H<sub>2</sub> over Pt and Pt-Sn catalysts supported on niobia. **Journal of Power Sources** v. 158, p. 504-508, 2006.

MOZER, T. S., PASSOS, F. B. Selective CO oxidation on Cu promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. **International Journal of Hydrogen energy**. v. 36, p. 13369-13378, 2011.

PICCOLO, L. et al. Surface study of the hydrogen-free or preferential oxidation of CO: Iridium vs. platinum. **Catalysis Today**. v. 189, p. 42-48, 2012.

POLSTER, C. et al. Selectivity loss of Pt/CeO<sub>2</sub> PROX catalysts at low CO concentrations: mechanism and active site study. **Journal of Catalysis**. v. 273, p. 50-58, 2010.

REN, S.; HONG, X. CO selective oxidation in hydrogen-rich gas over platinum catalysts. **Fuel Processing Technology**. v. 88, p. 383-386, 2007.

SCIRÈ, S. et al. Selective oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich stream over Au/CeO<sub>2</sub> and Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts: Na insight on the effect of preparation method and catalyst pretreatment. **Applied Catalysis A: General**. v. 417-418, p. 66-75, 2012.

SOLYMOSI, F. et al. Infrared Spectroscopic Study on CO-Induced Structural Changes of Iridium on an Alumina Support. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 94, p. 7250-7255, 1990.

SON, I. H.; SHAMSUZZOHA M.; LANE A. M. Promotion of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by New Pretreatment for Low-Temperature Preferential Oxidation of CO in H<sub>2</sub> for PEM Fuel Cells. **Journal of Catalysis**. v. 210, p. 460-465, 2002.

SOUZA, M. V. M., RIBEIRO, N. F. P. e SCHMAL, M. Influence of the support in selective CO oxidation on Pt catalysts for fuel cell applications, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 425-429, 2007.

TANAKA, K. I. Unsolved problems in catalysis. **Catalysis Today**. v. 154, p. 105-112, 2010.

YAN, J., MA, J., CAO, P., e LI, P. Preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gases over Co-promoted Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, **Catalysis Letters**, v. 93, p. 55-60, 2004.

YANG, H. et al. Doping effects of Ni-MgO on the structure and performance of carbon nano tube-supported Pt catalysts for preferential oxidation of CO in a H<sub>2</sub> stream. **Applied Catalysis A: General**. v. 402, p. 168-175, 2011.

ZHANG, W. et al. Design of a novel bifunctional catalyst IrFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for preferential CO oxidation. **Catalysis Today**. v. 131, p. 457-463, 2008.

ZHANG, W. et al. IrFeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-A highly active catalyst for preferential CO oxidation in H<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 35, p. 3065-3071, 2010.

ZHANG, W. et al. Promoting Role of Fe in the Preferential Oxidation of CO Over Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Catalysis letters**. v. 121, p. 319-323, 2008b.